

TESE DE DOUTORADO

**ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NÃO-LINEAR EM SISTEMAS
ATÔMICOS ENVOLVENDO NÍVEIS DE RYDBERG**

Wictor Carlos Magno



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Recife, junho de 2002

Espectroscopia óptica não - linear em sistemas atômicos envolvendo níveis de Rydberg

Wictor Carlos Magno

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos pré - requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Sandra S. Vianna
(Orientadora)

Prof. Dr. Sebastião José N. de Pádua

Prof. Dr. Paulo A. Nussenzveig

Prof. Dr. José W. R. Tabosa

Prof. Dr. Cid B. de Araújo

RESUMO

Estudamos efeitos ópticos não-lineares em vapores alcalinos, quando níveis de Rydberg estão envolvidos como estados intermediários, quase ressonantes, em processos como: mistura de quatro ondas (MQO), absorção de dois fótons, geração de soma (SF) e diferença de frequência (DF).

Analisamos um processo de MQO, com transições de dois fótons envolvendo níveis de Rydberg do átomo de rubídio, e observamos franjas de interferência no sinal não linear. Neste estudo, mostramos que é possível ter um controle coerente sobre os múltiplos caminhos quânticos acessíveis ao sistema atômico, explorando a dependência do sinal não linear com a polarização dos feixes incidentes. Medimos a visibilidade das franjas observadas e obtivemos valores de 100% para o contraste da interferência, na ressonância de dois fótons com um nível de Rydberg. Os resultados experimentais apresentam um bom acordo com cálculos teóricos, baseados no formalismo da matriz densidade aplicado a um sistema atômico de quatro níveis.

A distribuição de população para um átomo de quatro níveis foi calculada no regime estacionário, resolvendo as equações da matriz densidade em ordens superiores nos campos incidentes. Mostramos que uma interferência entre os caminhos quânticos de excitação de um estado atômico pode levar ao cancelamento ou ao aumento da população desse nível, dependendo das polarizações dos lasers incidentes. Estudamos também efeitos transientes, resolvendo a equação de Schrödinger dependente do tempo para um sistema de três níveis na configuração V, e previmos a ocorrência de oscilações de Rabi de dois fótons, e batimentos quânticos nas populações do sistema atômico.

Finalmente, medimos pela primeira vez a geração da DF em uma amostra de rubídio em alta densidade, através de um processo proibido por dipolo elétrico, envolvendo níveis de Rydberg. Utilizando o modelo do campo elétrico estático, induzido por fotoionização, como um mecanismo de quebra de simetria, desenvolvemos cálculos teóricos que permitiram prever a forma espacial do sinal não linear gerado, e comparar com os resultados existentes na literatura para a geração de segundo harmônico em vapores atômicos.

ABSTRACT

In this thesis we study nonlinear optical effects in alkali vapors, in which Rydberg levels play the role of near resonant intermediate levels, focusing our attention in processes such as: four wave mixing (FWM), two photon absorption, sum frequency generation (SF) and difference frequency generation (DF).

We analyze a FWM process with two-photon transitions involving Rydberg levels of rubidium atoms, in which we have observed interference fringes in the nonlinear signal. We show that it's possible to have a coherent control over the quantum pathways of the atomic system, through the dependence of the nonlinear signal with the polarization of the incident beams. We measure the visibility of the interference fringes, with 100% contrast in the two-photon resonance with a Rydberg level. The experimental results are in good agreement with the theoretical calculations, based on the density matrix formalism applied to a four-level system.

The population distribution of a four-level atom was calculated in the stationary regime, by solving the density matrix equations in high orders in the incident fields. We show that an interference between the quantum pathways causes the cancellation or enhancement of the population of an atomic state, depending on the polarizations of the incident beams. We also studied transient effects, solving the time dependent Schrödinger equation for a three-level system in the V configuration, and we have predicted the occurrence of two-photon Rabi oscillations, and quantum beats in the populations of the atomic system.

Finally, we have measured, for the first time, the difference frequency generation (DF) in a dense sample of rubidium atoms, through a forbidden process in the electric dipole approximation, involving Rydberg levels. Using a *dc* electric field model, induced by photoionization, as the dominant mechanism of symmetry breaking, we developed theoretical calculations which allowed us to obtain the spatial profile of the generated nonlinear signal and to compare them with existing results for the second harmonic generation in atomic vapors.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à professora Sandra Sampaio Vianna, pela escolha do tema da tese, por sua atenção e encaminhamento seguro do andamento dos trabalhos.

Sou grato ao professor José Wellington Tabosa pelas discussões sobre a tese. Agradeço aos professores Paulo Nussenzveig, do Instituto de Física da USP, e Antônio Zelaquett Khoury, do Instituto de Física da UFF, pelas contribuições na parte experimental deste trabalho. Quero agradecer também aos demais professores do grupo de óptica: Cid de Araújo, Rios Leite, Anderson Gomes e Lúcio Acioli, pelos vários conhecimentos adquiridos nos seminários de grupo, e pelo empréstimo dos equipamentos.

Não posso esquecer de mencionar a minha gratidão aos meus amigos Alberto Einstein, George Cardoso e aos colegas do grupo de óptica, pela amizade e companheirismo com que convivemos ao longo dos anos.

Agradeço aos funcionários da oficina mecânica, dos laboratórios de química e óptica do departamento de Física da UFPE, pelos vários serviços prestados, sem os quais seria impossível a realização deste trabalho. Agradeço em especial às secretárias do departamento: Linet de Sá Santos e Ana Maria Caldeira. Ao seu Ivo do setor de cópias, bem como a Joana e dona Ana da biblioteca, o meu muito obrigado.

Finalmente, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao PRONEX pelo apoio financeiro, os quais permitiram a realização deste trabalho.

ÍNDICE

Resumo/Abstract	iii/iv
Agradecimentos	v
Capítulo 1 – Introdução Geral	1
Capítulo 2 – Controle coerente da Mistura de Quatro Ondas envolvendo níveis de Rydberg	6
2.1 – Introdução.....	6
2.2 – Resultados experimentais.....	7
2.2.1 – Dependência do sinal gerado com a polarização dos campos incidentes.....	20
2.3 – Modelo teórico.....	24
2.4 – Comparações entre teoria e experimento.....	38
2.5 – Conclusões.....	46
Capítulo 3 – Efeitos ópticos coerentes sobre as populações de um sistema atômico	47
3.1 – Introdução.....	47
3.2 – Efeitos coerentes estacionários.....	49
3.2.1 – Sistema de quatro níveis aberto.....	52
3.2.1.1 – Grau de polarização do sistema atômico.....	62
3.2.2 – Sistema de quatro níveis fechado.....	65
3.3 – Efeitos transientes coerentes.....	69
3.4 – Análogo clássico das oscilações de Rabi no sistema atômico.....	87
3.5 – Conclusões.....	91

Capítulo 4 – Geração da diferença de frequência em um meio centro-simétrico	92
4.1 – Introdução.....	92
4.2 – Resultados experimentais.....	94
4.3 – Modelo teórico.....	101
4.3.1 – Estimativa do campo elétrico estático induzido.....	110
4.4 – Comparação entre as formas espaciais da diferença de frequência e do segundo harmônico	112
4.4.1 – Campos de excitação paralelos na diferença de frequência.....	113
4.4.2 – Campos de excitação ortogonais na diferença de frequência.....	118
4.4.3 – Geração de segundo harmônico.....	122
4.5 – Formas espaciais da diferença de frequência para a linha $6P_{3/2}$	127
4.6 – Conclusões.....	130
Capítulo 5 – Conclusões finais	132
Apêndices.....	135
Referências bibliográficas.....	142

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL

A óptica não linear sofreu um enorme avanço nas últimas décadas, desde a invenção do laser. Processos não lineares de absorção de dois fótons (TPA) foram observados pela primeira vez em 1961 [1]. Desde então muitas pesquisas foram desenvolvidas, resultando em novas tecnologias baseadas em efeitos induzidos por TPA, como: limitadores ópticos [2], microscopia confocal [3], diagnósticos e imagens de sistemas biológicos [4], microfabricação tridimensional [5], armazenamento de dados ópticos de alta densidade [6].

Em geral, os efeitos não lineares manifestam-se nos materiais, em decorrência da interação de átomos ou moléculas com feixes de laser de alta potência. A polarização macroscópica induzida na amostra pode ser expandida em potências do campo eletromagnético incidente [7]:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left(\mathbf{c}^{(1)} \cdot \vec{E} + \mathbf{c}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \mathbf{c}^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \right) \quad , \quad (1.1)$$

onde os $\chi^{(n)}$ representam os tensores suscetibilidade elétrica de ordem n , enquanto o campo elétrico, para três frequências incidentes, pode ser escrito como:

$$\vec{E}(z,t) = \sum_{j=1}^3 \frac{1}{2} \vec{u}_j \left[\mathbf{e}_j(z,t) \exp[i(k_j z - \omega_j t)] + c.c. \right] \quad , \quad (1.2)$$

onde $\vec{k}_j = k_j \hat{e}_z$ são os vetores de onda dos campos copropagantes ao longo da direção longitudinal z do meio atômico, \vec{u}_j define o vetor de polarização e $\mathbf{e}_j(z,t)$ são as amplitudes lentas desses campos elétricos.

Em meios materiais centro-simétricos, duas direções opostas são completamente equivalentes, de tal forma que a polarização macroscópica induzida é invariante por inversão espacial: $\vec{P}(\vec{r}) = -\vec{P}(-\vec{r})$, o que leva ao cancelamento de todas as susceptibilidades não-lineares pares [8,9], sendo o termo de terceira ordem o mais importante para um vapor atômico, uma vez que representa a contribuição não nula de mais baixa ordem. Como exceções, podemos ter processos não lineares como geração de segundo harmônico (SH) e

mistura de três ondas devidos à $\mathbf{c}^{(2)}$, e permitidos por dipolo em meios isotrópicos como líquidos quirais [10,11], devido à quebra de simetria fundamental de inversão, gerada pelo fato de que para um par de moléculas quirais, uma é a reflexão especular da outra.

Para meios interagindo com um único campo de luz de frequência ω , $\mathbf{c}^{(3)}$ é responsável pela geração de terceiro harmônico (THG), que corresponde a um campo na frequência 3ω . Em geral temos que, para um meio interagindo com três feixes de laser de frequências diferentes, $\mathbf{c}^{(3)}$ é responsável pela conversão de novas frequências: $\omega_{lmn} = l\omega_1 + m\omega_2 + n\omega_3$, onde $l, m, n = 0, \pm 1, \pm 2$ e ± 3 . Este fato é útil para estender a região de emissão laser em toda a faixa óptica, desde o ultravioleta até o infravermelho [7]. Dois processos não lineares de conversão de frequência se destacam: a geração de soma de frequência (SF) e a diferença de frequência (DF). Na Ref. [12] é discutido o controle do modo espacial da radiação gerada na DF em cristais de LiNbO_3 , o que permite gerar experimentalmente feixes ocus ou com outros perfis espaciais, devido ao *band gap* fotônico induzido pelas nanoestruturas gravadas no cristal não linear.

Um dos primeiros efeitos de interferência quântica em um processo não linear foi observado em vapor de sódio [13], onde foi verificado um aumento na seção de choque de absorção de dois fótons, devido às transições ressonantes com os estados intermediários $3P_{12}$ e $3P_{32}$, ocorrendo uma interferência destrutiva entre caminhos quânticos envolvendo essas linhas.

Nas últimas décadas, o estudo da interferência entre diferentes caminhos que competem entre si tornou-se uma área de pesquisa bastante ativa. Na Ref. [14] Jackson e Wynne obtiveram o cancelamento da ionização multifotônica, através de efeitos de interferência entre um processo de três fótons de um laser e o seu terceiro harmônico, que levam ao estado comum, $6S$, do átomo de xenônio. Na Ref. [15], a supressão da ionização multifotônica foi verificada, devido a uma competição entre o decaimento espontâneo e a mistura de quatro ondas (MQO). Boyd e colaboradores [16] observaram a competição entre a amplificação da emissão espontânea (ASE) e a MQO em sódio, ocorrendo uma supressão da ASE, devido a uma interferência destrutiva entre dois caminhos acessíveis ao sistema, pela presença do campo gerado na MQO. Na Ref. [17], a supressão da emissão Hyper-Raman eletrônica foi medida, em decorrência da interferência envolvendo um sinal de MQO. Chapple e colaboradores [18] observaram um efeito de interferência quântica no processo de mistura de quatro ondas, envolvendo estados do contínuo em vapor de sódio.

Mais recentemente, Xia e colaboradores [19] observaram, pela primeira vez, o cancelamento da emissão espontânea em dímeros de sódio, através de uma interferência quântica entre dois caminhos indistinguíveis. Na Ref. [20] um efeito de interferência quântica na ionização multifotônica foi detectado em átomos de rubídio, quando um número ímpar de fótons está envolvido no processo.

Interessantes aplicações dos efeitos de interferência quântica em sistemas atômicos e moleculares foram dadas nos últimos anos, como: controle coerente de reações químicas [21,22], transparência induzida por laser (EIT de "Electromagnetically Induced Transparency") [23-25], laser sem inversão de população [26], aumento do índice de refração atômico [27], aumento da geração de segundo harmônico [28], dentre outros. Sobre a EIT, por exemplo, foram publicados resultados sobre experimentos de luz lenta [29-31] e luz congelada [32-34], onde é possível transferir algumas características de um laser para os átomos envolvidos no processo não linear, podendo-se recuperar a informação armazenada em um tempo posterior aplicando-se outro feixe de laser, enquanto durar a coerência induzida no meio atômico.

Estudamos nesta tese efeitos ópticos não lineares em vapores atômicos, em que estados de Rydberg participam de processos como: mistura de quatro ondas, absorção de dois fótons, geração de soma e diferença de frequência. Apresentamos resultados experimentais e teóricos, sendo que os cálculos semiclássicos desenvolvidos utilizaram o formalismo da matriz densidade, a equação de Schrödinger dependente do tempo, ou a teoria geral das suscetibilidades não lineares, com o objetivo de entendermos as medidas realizadas em vapor de rubídio. Uma vez que analisamos processos não lineares em átomos alcalinos, envolvendo absorção de dois fótons de lasers de corante no visível, ou de um fóton no ultravioleta de um laser de corante dobrado, naturalmente teremos níveis de Rydberg quase ressonantes, contribuindo como estados intermediários para os processos não lineares analisados. Esses estados atômicos são úteis nos efeitos não lineares estudados, em decorrência do grande *overlap* entre suas funções de onda, o que leva a elevados momentos de dipolo entre estados atômicos vizinhos.

As pesquisas desenvolvidas foram motivadas inicialmente pela necessidade de estendermos nossos resultados anteriores [35,36], sobre efeitos de interferência no sinal de MQO, onde o aspecto clássico e quântico da natureza da interferência observada não estava bem esclarecido. Nestes trabalhos, identificamos um efeito de interferência sobre o estado $6P_{3/2}$ do rubídio, devido a uma superposição coerente de dois caminhos quânticos

indistinguíveis, envolvendo estados de Rydberg vizinhos, quase ressonantes por absorção de dois fótons de um laser de corante. Utilizando dois feixes de laser linearmente polarizados, com polarizações paralelas ou ortogonais entre si, observamos uma interferência destrutiva ou construtiva, respectivamente, no sinal de MQO analisado. Entretanto, usando um dos feixes com polarização circular, o responsável pela absorção de dois fótons, destruimos o efeito de interferência, bloqueando um dos caminhos quânticos de excitação, na transição entre estados com mesmo momento angular: $5S \rightarrow 18S$. O processo não linear escolhido para a observação da interferência, a MQO, não permitiu no entanto determinarmos a natureza clássica ou quântica da interferência observada, uma vez que duas polarizações macroscópicas eram geradas simultaneamente no sistema, ocorrendo um batimento de polarização clássico.

No capítulo 2, apresentamos resultados conjuntos de experimento e teoria sobre o controle coerente dos caminhos quânticos acessíveis a um sistema atômico, para um processo de mistura de quatro ondas em que observamos franjas de interferência nas ressonâncias de dois fótons com os níveis de Rydberg. A contribuição da interferência quântica para o processo de MQO analisado foi controlada através da dependência do sinal não linear com as polarizações relativas dos campos incidentes. O aparato experimental é descrito no início do capítulo, e em seguida os resultados experimentais são apresentados e analisados, com base em um modelo teórico desenvolvido a partir do formalismo da matriz densidade e cálculos dos coeficientes de Clebsch–Gordan das transições envolvendo estados de Rydberg. Os resultados analíticos obtidos para o sinal de MQO concordam muito bem com as medidas experimentais.

No capítulo 3, apresentamos resultados teóricos das distribuições de população de um sistema atômico, nos regimes estacionário e transiente. Inicialmente, calculamos a população estacionária de um dos estados de um sistema de quatro níveis aberto, na presença de dois campos incidentes. Identificamos efeitos de interferência sobre a população atômica analisada, os quais apresentam características similares às observações experimentais do capítulo 2, quanto à dependência com a polarização dos campos de excitação. Calculamos o grau de polarização do sistema atômico e estudamos o papel das taxas de relaxação sobre o efeito de interferência, fazendo uma analogia com o experimento da fenda dupla de Young. Em seguida, consideramos um sistema de quatro níveis fechado, levando-se em conta o decaimento radioativo de um par de níveis mais excitados para a

população atômica de um estado menos excitado. O acoplamento atômico com os modos do vácuo foi levado em conta, de forma fenomenológica. Os cálculos realizados previram o cancelamento da emissão espontânea dos estados mais excitados do sistema, em uma condição específica para o campo responsável pelas transições por dois fótons, concordando com experimento recente da literatura [19]. Calculamos analiticamente as populações atômicas de um sistema de três níveis na configuração V , no regime transiente e na presença de um feixe forte de excitação, o qual induz transições por dois fótons para um par de estados excitados. Resolvemos a equação de Schrödinger dependente do tempo e identificamos oscilações de Rabi de dois fótons nas populações do sistema atômico estudado.

No capítulo 4, analisamos a geração da diferença de frequência, envolvendo níveis de Rydberg de um átomo alcalino, em um processo não linear proibido por dipolo elétrico. Inicialmente apresentamos os resultados experimentais para os processos da DF e SH em um vapor denso de rubídio. Em seguida, desenvolvemos cálculos teóricos para explicar as medidas experimentais da DF, baseados em um modelo de quebra de simetria dos orbitais atômicos, devido à criação de um campo elétrico estático no vapor alcalino em decorrência da fotoionização. Prevemos a forma espacial do sinal gerado e estimamos a magnitude do campo elétrico dc induzido, comparando as formas espaciais obtidas para as diferentes linhas atômicas do rubídio, nos processos de diferença de frequência e segundo harmônico. As formas espaciais previstas para o segundo harmônico foram comparadas com alguns trabalhos da literatura.

Finalmente no capítulo 5, apresentamos nossas conclusões gerais da tese. No apêndice A, listamos os elementos de matriz de dipolo elétrico radiais do rubídio, os quais foram calculados utilizando um programa numérico, com correção dos defeitos quânticos apropriados para os estados atômicos considerados. Calculamos a taxa total de emissão dos estados excitados de um sistema de quatro níveis no Apêndice B, a qual é útil para determinar a distribuição de população, em ordem de perturbação mais baixa, para um estado atômico excitado. No apêndice C, discutimos a álgebra entre os vetores de polarização dos campos incidentes, para o processo de diferença de frequência em vapor atômico.

CAPÍTULO 2 - CONTROLE COERENTE DA MISTURA DE QUATRO ONDAS ENVOLVENDO NÍVEIS DE RYDBERG

2.1 – Introdução

O controle coerente das propriedades ópticas de meios atômicos é possível através de efeitos de interferência que são induzidos ou sondados usando-se feixes de laser. Em geral, os fenômenos de interferência são baseados em uma relação de fase induzida entre os campos envolvidos nos diferentes caminhos que conectam os estados inicial e final. Essa fase está relacionada por sua vez com as amplitudes de probabilidade para cada caminho quântico, as quais dependem das polarizações dos campos incidentes. A partir do trabalho de Bjorkholm e Liao [13], sobre a observação de interferência quântica na absorção de dois fótons em sódio, uma vasta literatura sobre efeitos coerentes em sistemas atômicos e moleculares foi desenvolvida nas últimas três décadas. Recentemente, Meshulach e Silberberg [37] obtiveram um controle coerente em transições de dois fótons em césio, usando pulsos de femtosegundos na transição atômica $6S \rightarrow 8S$, sendo observado o cancelamento do sinal de fluorescência em cascata, na transição $7P \rightarrow 6S$.

Para sistemas atômicos com dois ou mais níveis de energia, estes efeitos estão relacionados à observação de uma variedade de fenômenos em óptica não linear, e têm levado a interessantes aplicações, como no caso do controle de reações químicas usando lasers [21-22]. Alguns estudos têm explorado a não linearidade do meio atômico ou molecular, para observar efeitos de interferência entre polarizações atômicas que podem ser induzidas pelos novos campos produzidos no meio [17, 20, 38, 39], ou geradas pelos feixes de lasers incidentes. Chapple e colaboradores [18] observaram pela primeira vez um efeito de interferência quântica no processo de mistura de quatro ondas (MQO), envolvendo estados do contínuo em vapor de sódio. Neste trabalho, ressonâncias de dois fótons com os estados $5S$ e $4D$ são produzidas conjuntamente, sendo a fase entre os caminhos quânticos controlada através da sintonização das frequências dos lasers incidentes.

Mais recentemente, observamos uma interferência no sinal de MQO em vapor de rubídio, quando dois estados de Rydberg vizinhos desempenham o papel de dois caminhos quânticos indistinguíveis ao sistema físico [35, 36]. Conforme discutimos no capítulo 1,

analisamos o processo de mistura de quatro ondas, quando a soma das contribuições dos estados de Rydberg leva ao surgimento de um efeito de interferência que se manifesta na intensidade do sinal gerado para a linha atômica $6P_{3/2}$ do rubídio.

Estendemos neste trabalho os resultados experimentais e teóricos apresentados em [35, 36], investigando a dependência do sinal de MQO com a polarização dos lasers incidentes, usando átomos de rubídio como meio não linear. Como resultado novo, observamos franjas de interferência sobre as próprias linhas atômicas envolvendo estados de Rydberg não muito elevados, com números quânticos em torno de $n \cong 20$.

De forma resumida, podemos entender o controle coerente neste sistema, como resultado da existência de dois ou mais caminhos quânticos indistinguíveis que cooperam para o processo não linear. Desde que os estados atômicos têm estruturas internas, devido à pelo menos o momento angular orbital, existem múltiplos caminhos quânticos envolvendo os diferentes m_l e para cada passo do processo não linear. As amplitudes de probabilidade para cada um desses caminhos dependem dos coeficientes de Clebsch-Gordan das transições entre os subníveis atômicos, os quais estão diretamente relacionados às polarizações dos lasers incidentes. Conseqüentemente, podemos manipular quase que livremente a contribuição da interferência para o processo de MQO analisado, através do controle das polarizações relativas entre os feixes de laser incidentes.

Medimos o “contraste” das franjas de interferência observadas no sinal de MQO, e obtivemos máximos valores para o grau de polarização ($\pm 100\%$) para um dos estados de Rydberg do rubídio. Os resultados experimentais foram explicados através de um modelo teórico baseado no formalismo da matriz densidade [40].

2.2 – Resultados Experimentais

As experiências foram conduzidas em uma célula de vapor, contendo isótopos de rubídio (^{85}Rb e ^{87}Rb) a uma pressão de 10^{-6} Torr nas condições ambientes. A célula, com 5 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro, foi aquecida a uma temperatura controlada por um forno, podendo variar no intervalo entre 20°C - 230°C . A Fig. 2.1 ilustra o aparato experimental básico utilizado.

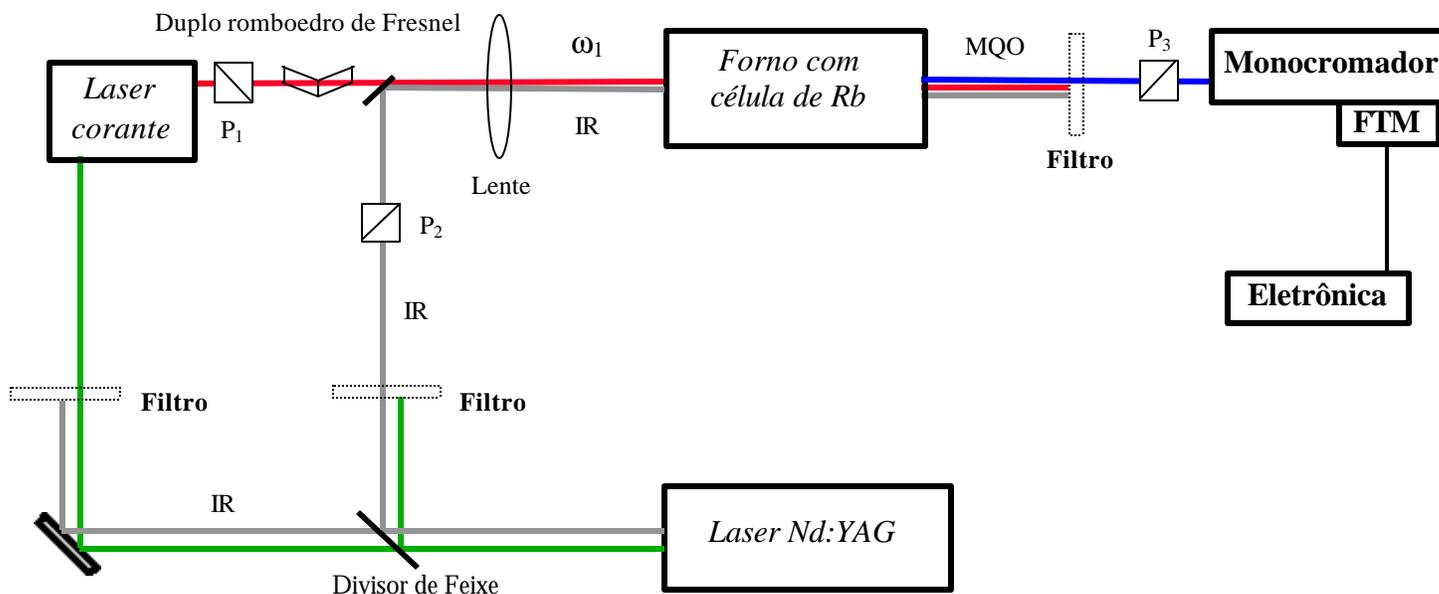


Figura 2.1 – Esquema experimental utilizado nas medidas de controle coerente na mistura de quatro ondas. Polarizadores do tipo Glan-Thompson são representados por P_i ($i = 1,2,3$), enquanto a fotomultiplicadora está representada pelo símbolo FTM.

Nos experimentos foram utilizados dois feixes de lasers, com frequências distintas. Um dos feixes, de frequência ω_1 , é produzido por um laser de corante pulsado, bombeado pelo segundo harmônico de um laser de Nd:YAG, com duração dos pulsos de 10 ns e taxa de repetição de 5 Hz. A Fig. 2.2 mostra a montagem experimental do laser de corante utilizado, na configuração usual de grade rasante (Littman), a qual é largamente empregada em espectroscopia por produzir emissão laser com reduzidas larguras de linha.

Usamos dois estágios para este laser, com duas células de corante, sendo a primeira célula de quartzo preenchida com Rhodamina 610 B e servindo como oscilador laser, enquanto a segunda célula continha Kiton Red 620 e foi usada como um amplificador, com um ganho aproximado de 100% na intensidade do oscilador. Estimamos a largura de linha do laser de corante, passando-o através de um *etalon* e medindo as franjas de transmissão do interferômetro com um fotodiodo. Variando o comprimento de onda λ_1 do laser de corante com um motor de passos, mudamos a fase das múltiplas componentes refletidas e transmitidas pelo *etalon* e observamos as franjas da Fig. 2.3, a qual mostra a intensidade do sinal no fotodetector, em função do número de amostragem do sistema de aquisição de dados. Sabendo que o intervalo espectral entre duas franjas consecutivas do *etalon* é

aproximadamente igual a 1.25 cm^{-1} , obtemos uma largura plena a meia altura em torno de $\delta_1 \approx 0,5 \text{ cm}^{-1}$, para uma distribuição espectral aproximadamente gaussiana.

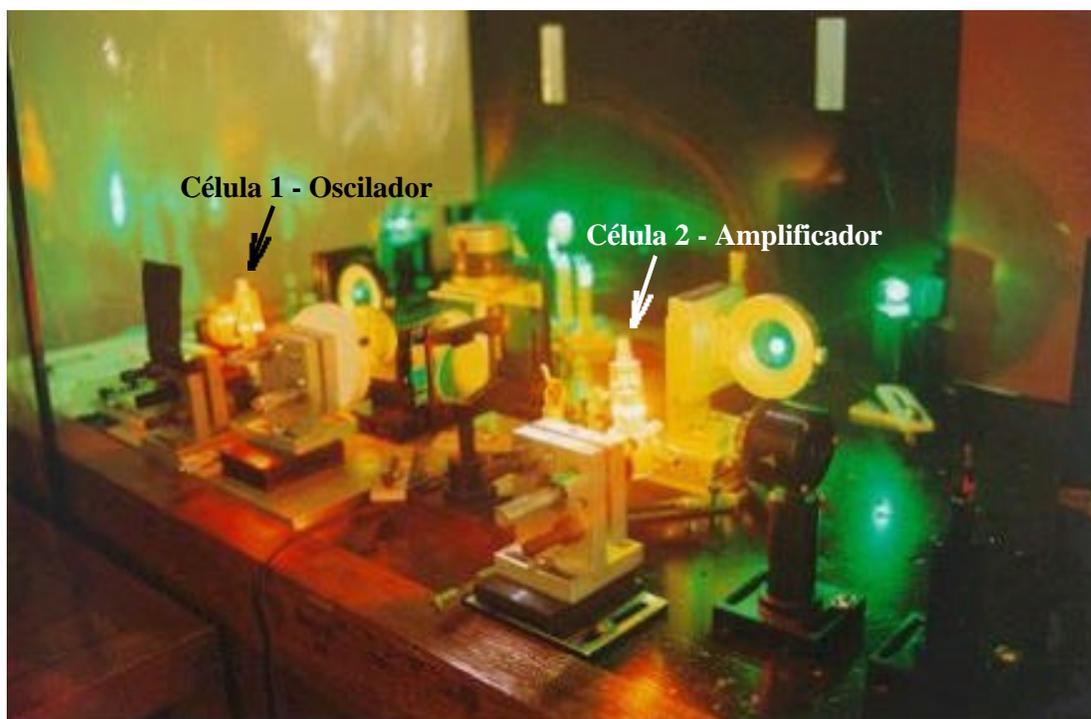


Figura 2.2 – Laser de corante pulsado utilizado nas medidas, montado na configuração de grade rasante. Dois estágios são usados, um oscilador e um amplificador.

O segundo feixe de laser usado nas medidas foi o modo fundamental do laser Nd:YAG, de frequência ω_2 ($\lambda_2 = 1,064 \text{ }\mu\text{m}$) e com uma largura de linha em torno de $\delta\nu_{(1,064 \text{ }\mu\text{m})} \cong 1,4 \text{ cm}^{-1}$. Esta largura de linha foi estimada a partir do espectro da Fig. 2.4 para o segundo harmônico em 532 nm, pois devido a conservação de energia na geração do feixe em $2\omega_2$ temos que $\delta\nu_{(1,064 \text{ }\mu\text{m})} = \sqrt{2}\delta\nu_{(532 \text{ nm})}$. A medida foi realizada com um duplo-espectrômetro e mostra uma distribuição espectral gaussiana, com largura de linha plena a meia altura em torno de $\delta\nu_{(532 \text{ nm})} \cong 1,0 \text{ cm}^{-1}$. Este feixe de laser no infravermelho será representado a partir daqui como o feixe IR e terá um vetor de polarização linear mantido fixo como referência ao longo das medidas.

Por convenção, escolhemos o eixo vertical do laboratório como o eixo x , enquanto a direção horizontal (eixo y) e o sentido de propagação dos campos incidentes (eixo z) estavam contidos no plano da mesa óptica do laboratório.

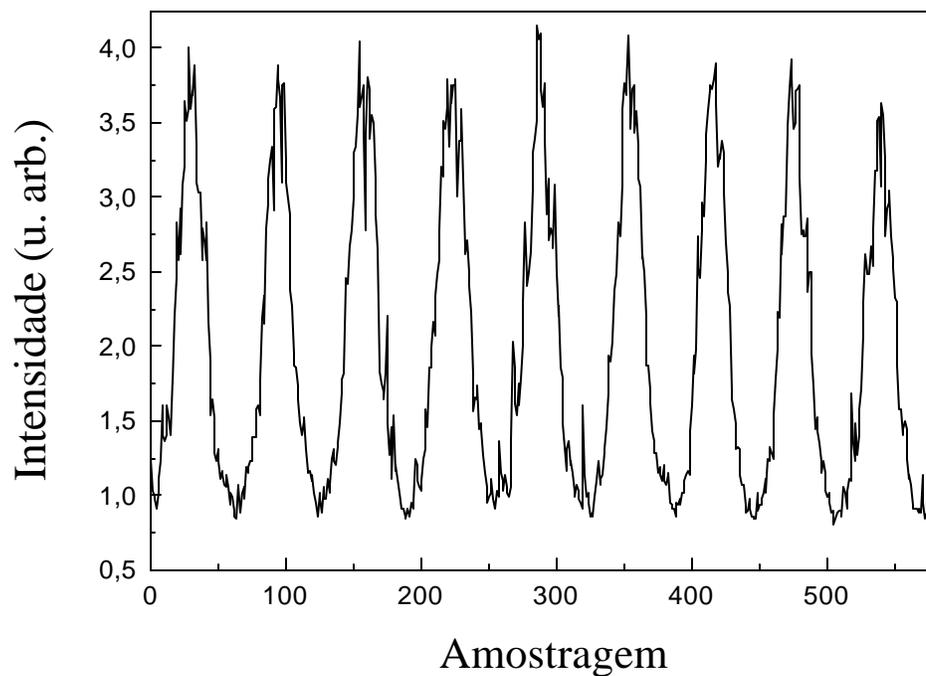


Figura 2.3 – Franjas de transmissão do *etalon* para o laser de corante, resultando em um perfil espectral gaussiano, com largura plena a meia altura em torno de $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

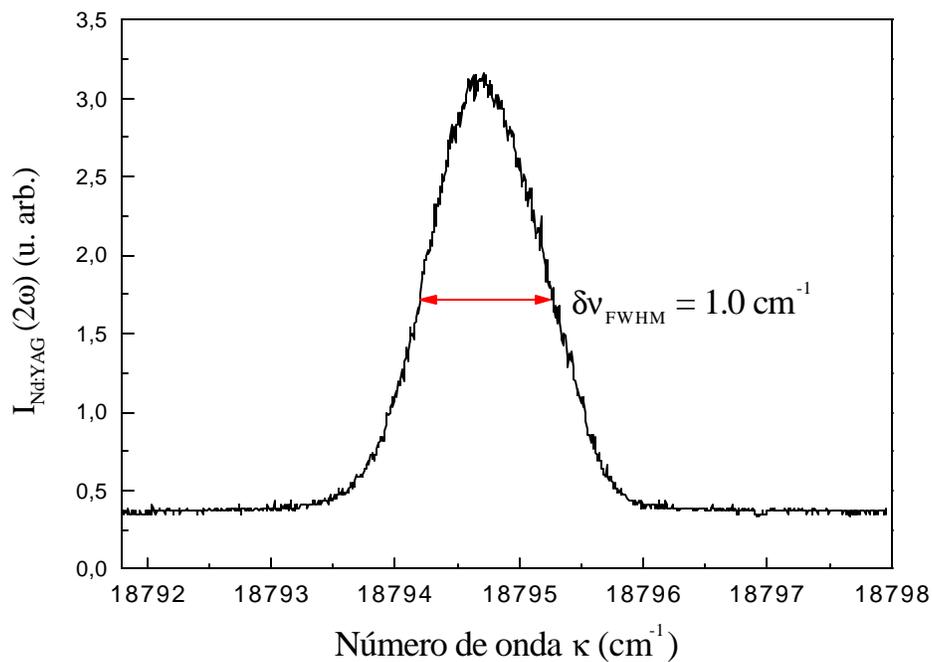


Figura 2.4 – Espectro do segundo harmônico do laser Nd:YAG, em 532 nm , com largura plena a meia altura em torno de $1,0 \text{ cm}^{-1}$, usado para bombear o laser de corante.

A polarização do feixe IR foi definida pelo polarizador P_2 (ver Fig.2.1), sendo linear ao longo do eixo x . Já a polarização do laser de corante foi linear, podendo ser continuamente girada em relação à polarização do feixe IR, usando-se o polarizador P_1 e um duplo romboedro de Fresnel montado em suporte com grau de liberdade de rotação. Finalmente, o polarizador P_3 foi usado como um analisador na entrada do monocromador, permitindo detectar sinais com polarizações alinhadas ou ortogonais ao feixe IR.

O comprimento de onda do laser de corante foi sintonizado em torno de 602nm, correspondendo às transições de dois fótons do estado fundamental 5S do rubídio para níveis de Rydberg que variam de 16S até 19S, e de 14D até 17D, conforme está esquematicamente representado na Fig. 2.5. As duas setas vermelhas verticais indicam o processo de absorção de dois fótons do laser de corante, enquanto a seta cinza, descendente, indica o processo de emissão estimulada no modo do campo IR, mediada pela presença deste feixe de laser. Finalmente a seta ondulada em azul representa o sinal de mistura de quatro ondas, que sofrerá sucessivos reforços (*enhancements*) quando os níveis intermediários se tornarem ressonantes por um, dois ou mais fótons dos campos incidentes.

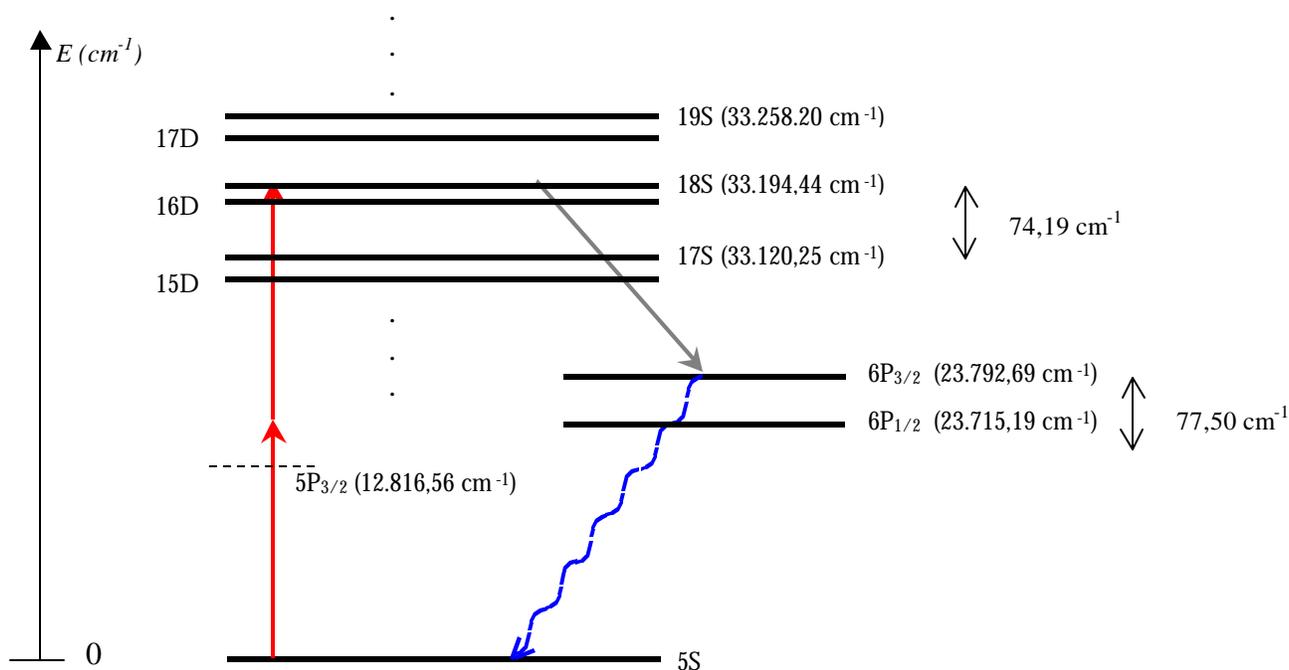


Figura 2.5 – Alguns níveis de energia do rubídio [41], relevantes para o processo de mistura de quatro ondas, envolvendo absorção de dois fótons do laser de corante.

No esquema de níveis de energia da Fig. 2.5, não há níveis intermediários ressonantes por um fóton do laser de corante, sendo que consideramos como níveis virtuais os estados $5P_{3/2}$ e $5P_{1/2}$ do rubídio, os quais estão muito longe da ressonância com o laser de corante ($\omega_1 - \omega_{5P} \sim 3.000 \text{ cm}^{-1}$).

Os dois feixes de laser, o de corante e do IR, foram focalizados por uma lente de distância focal $f \sim 30 \text{ cm}$ no centro da célula para favorecer ao casamento de fase [42]. O sinal gerado na frequência $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$, em aproximadamente 420nm, foi analisado por um monocromador e detectado por uma fotomultiplicadora. O processamento eletrônico do sinal foi feito por um integrador boxcar, um conversor analógico-digital e um microcomputador. Os espectros foram obtidos medindo-se a intensidade do sinal gerado na MQO em função da frequência do laser de corante.

Na Fig. 2.6, vemos o espectro da MQO, quando o comprimento de onda do laser de corante foi variado continuamente em torno de 603,5 nm, usando-se um motor de passos de precisão. Podemos identificar várias linhas atômicas do rubídio, correspondendo às transições de dois fótons do estado fundamental para níveis de Rydberg, variando desde o estado 14D até 19S em uma região espectral muito próxima do limiar de ionização do rubídio ($E_{ion} = 33.691 \text{ cm}^{-1}$). A precisão das medidas foi limitada pela largura de linha dos lasers, o que não permitiu resolver a estrutura fina e hiperfina dos estados de Rydberg sondados (na faixa de dezenas de MHz ou menos). Nessas medidas, a temperatura da célula de rubídio foi mantida em 220°C, correspondendo a uma densidade atômica de $N = 10^{15} \text{ átomos/cm}^3$. As polarizações dos feixes de laser foram lineares e paralelas entre si. Para essa medida, não usamos o analisador P_3 na entrada do monocromador. Podemos notar que a série de estados de Rydberg capturada neste espectro apresenta diferentes relações entre as linhas atômicas, devido à presença de níveis intermediários ressonantes, bem como às diferentes forças de oscilador das transições.

Em particular, observamos dois conjuntos muito intensos de linhas que aparecem saturando a escala vertical e envolvem os pares de estados 15D – 17S, e 16D – 18S. Estas linhas são mais intensas devido ao fato de que, para esses estados, além das ressonâncias de dois fótons com o laser de corante, o segundo laser no IR é quase ressonante com a transição desses níveis para o nível $6P_{1/2}$ (estados 15D e 17S), ou $6P_{3/2}$ (estados 16D e 18S) do átomo de rubídio.

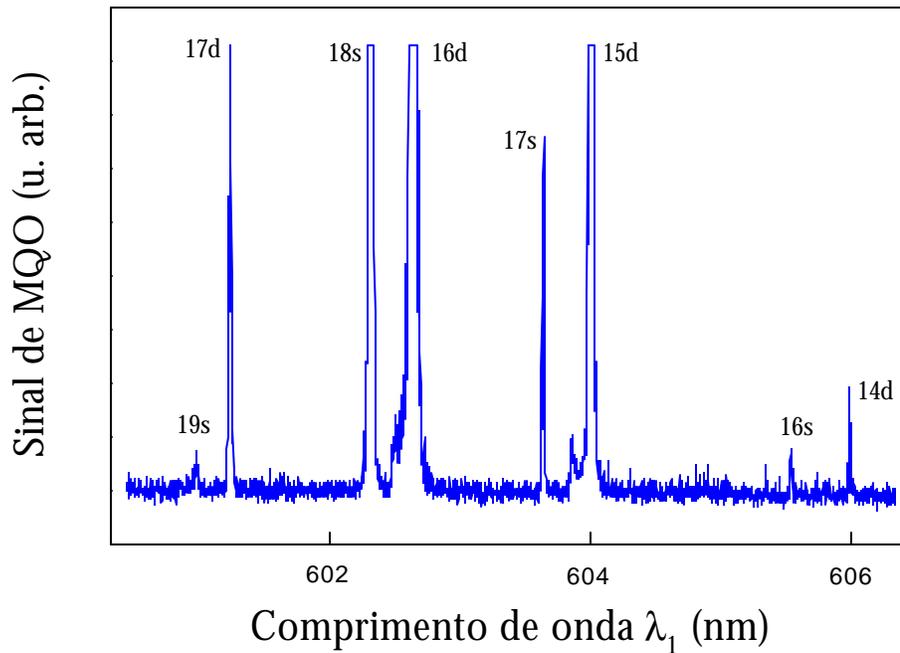


Figura 2.6 – Espectro do sinal de mistura de quatro ondas, mostrando os vários níveis de Rydberg do rubídio que podem ser acessados por transições de dois fótons do laser de corante.

Observando as energias indicadas na Fig. 2.5, notamos que a separação entre os estados 18S e 17S é da ordem de $74,19\text{cm}^{-1}$, enquanto a separação de energia entre os estados $6P_{3/2}$ e $6P_{1/2}$ é da ordem de $77,5\text{cm}^{-1}$. Esta semelhança de valores faz com que dois conjuntos de linhas espectrais sejam bastante parecidos, ocorrendo uma ressonância de três fótons com o estado $6P_{3/2}$ entre as linhas 18S e 16D, e uma ressonância com o estado $6P_{1/2}$ entre as linhas 17S e 15D, conforme podemos observar na Fig. 2.6.

Na Fig. 2.7, mostramos o resultado de uma medida típica do sinal de MQO, em uma faixa menor do espectro e para uma densidade de vapor de $N = 10^{14}$ átomos/ cm^3 , com polarizações paralelas dos feixes incidentes. O sinal de MQO é mostrado em função da dessintonia de dois fótons do laser de corante com o estado de Rydberg 16D, $\Delta_1 = 2\omega_1 - \omega_{16D}$. Os três picos são facilmente identificáveis. Os dois picos laterais representam as ressonâncias de dois fótons com os estados de Rydberg 16D e 18S, sendo por essa razão que rotulamos esses picos com os nomes dos respectivos estados atômicos. O pico menor no centro do espectro corresponde a uma transição ressonante de três fótons do estado fundamental para o estado $6P_{3/2}$ do rubídio, de acordo com o inset da figura.

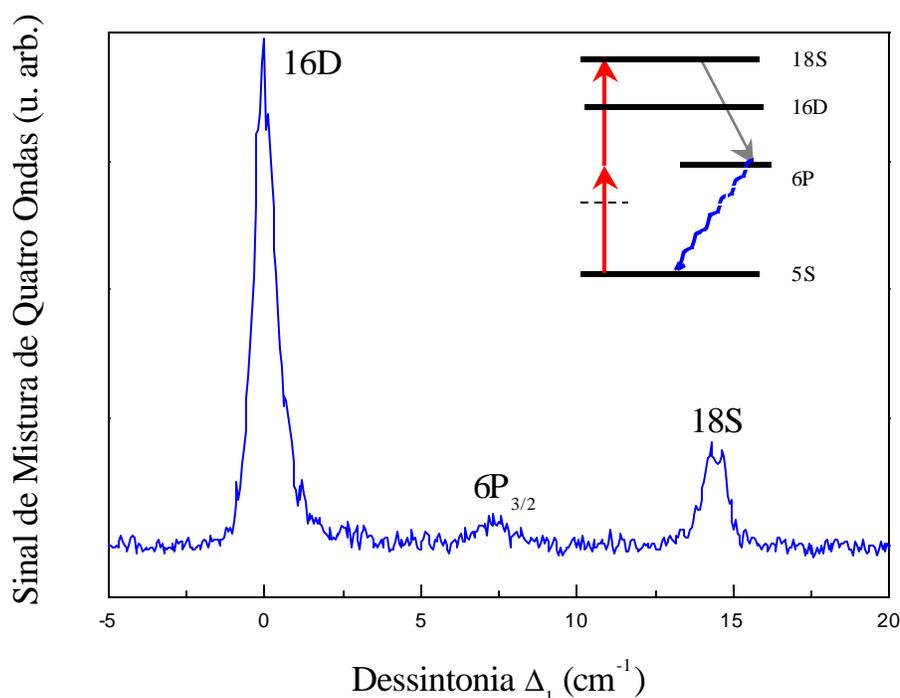


Figura 2.7 – Espectro do sinal de mistura de quatro ondas, para algumas linhas do rubídio acessadas por transições de dois fótons do laser de corante.

Para verificarmos que o sinal observado era devido à mistura de quatro ondas, envolvendo dois fótons do laser de corante e um fóton do laser IR, medimos a dependência do sinal em função da intensidade dos lasers. Os máximos valores de pico das intensidades dos lasers incidentes foram: $I_1 = 10^7 \text{ W/cm}^2$ e $I_2 = 10^8 - 10^9 \text{ W/cm}^2$, respectivamente, para o laser de corante e IR, na posição de mínima cintura dos feixes. Na Fig. 2.8 mostramos a dependência do sinal de MQO com a intensidade do laser de corante, na qual observamos uma dependência quadrática para as três linhas: 16D, 18S e $6P_{3/2}$. As barras de erros experimentais representam principalmente as flutuações na potência do laser de corante, induzidas pela variação da potência do feixe de bombeamento em 532 nm. Na Fig. 2.9, mostramos a variação do sinal de MQO em função da intensidade do laser IR, para a linha 16D do rubídio. Embora os pontos experimentais apresentem grande dispersão, observamos uma dependência aproximadamente linear (inclinação = 1), o que era esperado, uma vez que somente observamos o sinal de MQO quando ambos os campos estão presentes, e portanto, o feixe IR deve entrar em pelo menos primeira ordem no processo não linear. As barras de erros são proporcionais neste caso as flutuações na potência do laser IR.

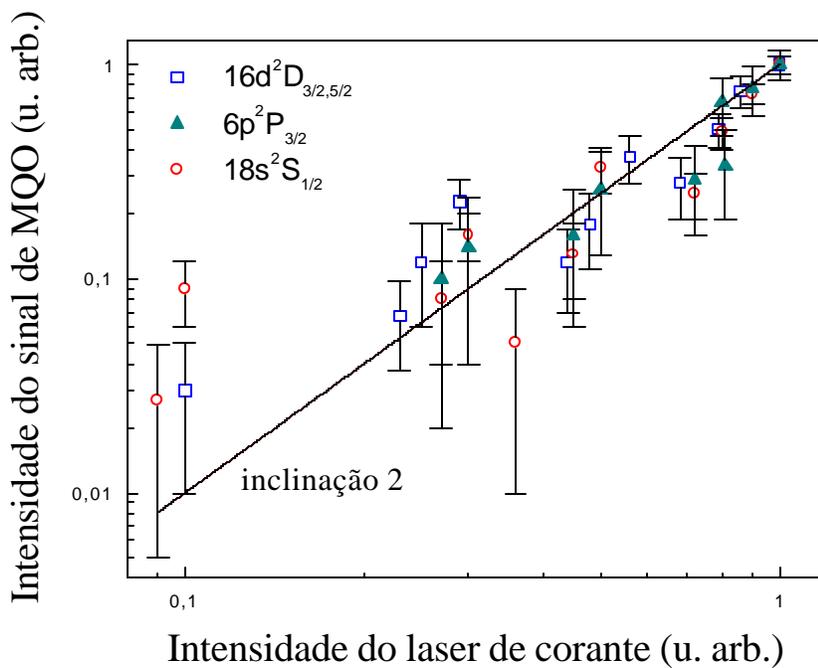


Figura 2.8 – Dependência do sinal de mistura de quatro ondas com a intensidade do laser de corante, mostrando comportamento quadrático de algumas linhas do rubídio.

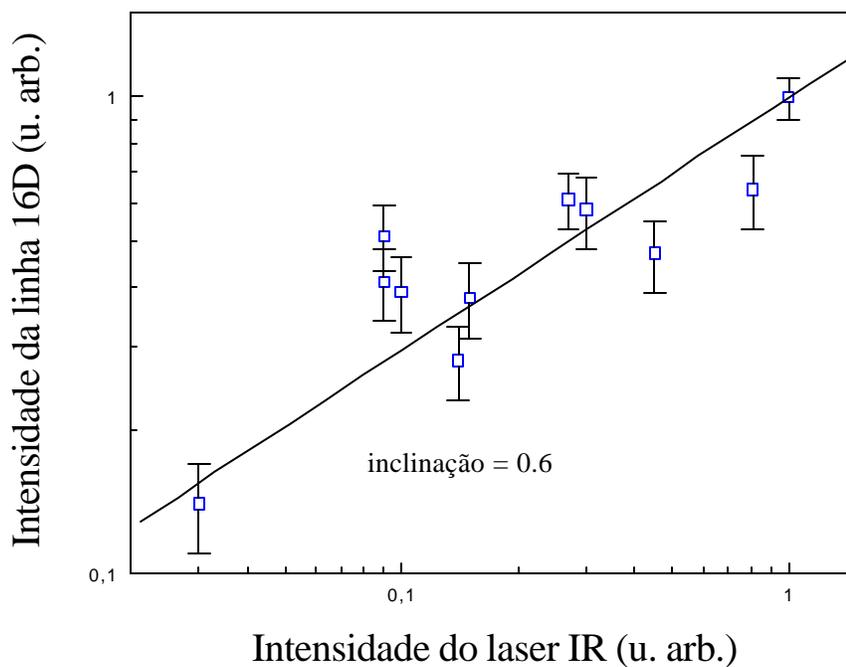


Figura 2.9 – Dependência do sinal de mistura de quatro ondas com a intensidade do laser IR, mostrando comportamento aproximadamente linear da linha 16D do rubídio.

Também investigamos a dependência do sinal de mistura de quatro ondas com a densidade do vapor alcalino, para algumas linhas do espectro. Uma vez que utilizamos uma célula aquecida no interior de um forno, não pudemos trabalhar com temperaturas mais elevadas do que 250°C, correspondendo a densidades de vapor de rubídio não muito superiores a 10^{15} átomos/cm³. Em temperaturas mais elevadas, a alta densidade de vapor alcalino ataca o Pyrex, prejudicando a transmissão de luz. Portanto, nos limitamos a trabalhar em um regime de densidades atômicas que não danificasse a transparência óptica da célula.

Medimos o espectro de MQO em aproximadamente 230°C e encontramos uma assimetria, conforme podemos notar na Fig. 2.10, próximo das linhas 16D e 6P_{3/2}. O espectro foi medido em função da dessintonia Δ_1 do laser de corante, não sendo mostrados os valores de pico das linhas mais intensas, fora da escala vertical. As polarizações dos feixes incidentes foram feitas agora ortogonais, para permitir uma melhor visualização do pico 6P_{3/2}, conforme veremos na próxima seção. Observamos que na região entre $0 < \Delta_1 < 7$ cm⁻¹, o sinal de fundo da mistura de quatro ondas sofreu um aumento, o que não ocorre na outra metade do espectro, nas proximidades da linha 18S.

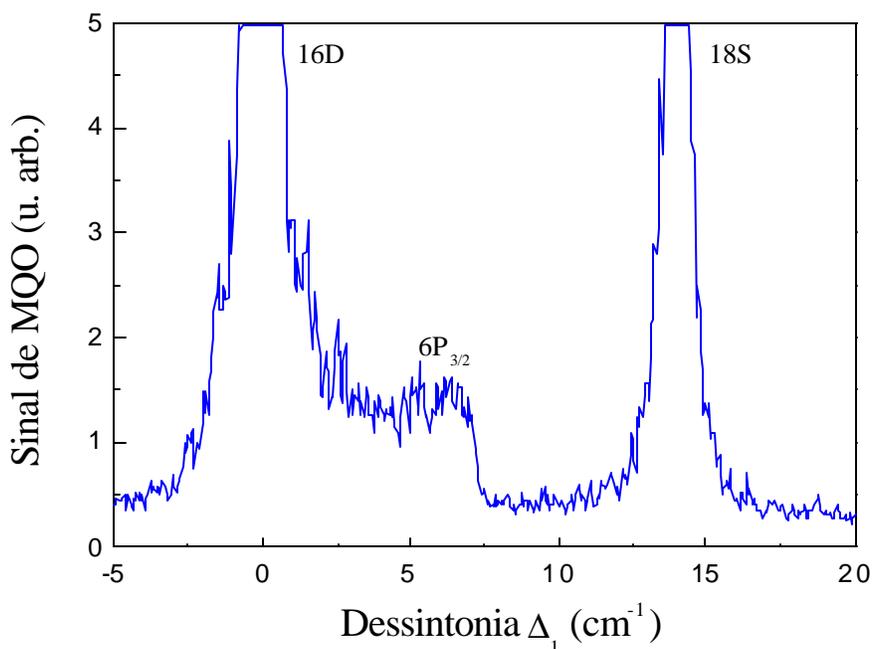


Figura 2.10 – Espectro de mistura de quatro ondas a 230°C, para alta densidade atômica, mostrando assimetria no espectro próximo das linhas 16D e 6P_{3/2} do rubídio.

Refizemos as medidas do sinal de MQO, em seqüência, para duas temperaturas diferentes, mantendo os outros parâmetros experimentais fixos. Os resultados são apresentados na Fig. 2.11, para $T = 230^{\circ}\text{C}$ (curva de cima) e 180°C (curva de baixo). Pode-se observar que a assimetria do espectro está mais nítida na condição de maior temperatura. Para estas medidas, as polarizações dos campos incidentes foram ortogonais entre si, no entanto, verificamos o mesmo comportamento assimétrico no espectro, a alta temperatura, quando as polarizações dos feixes foram paralelas.

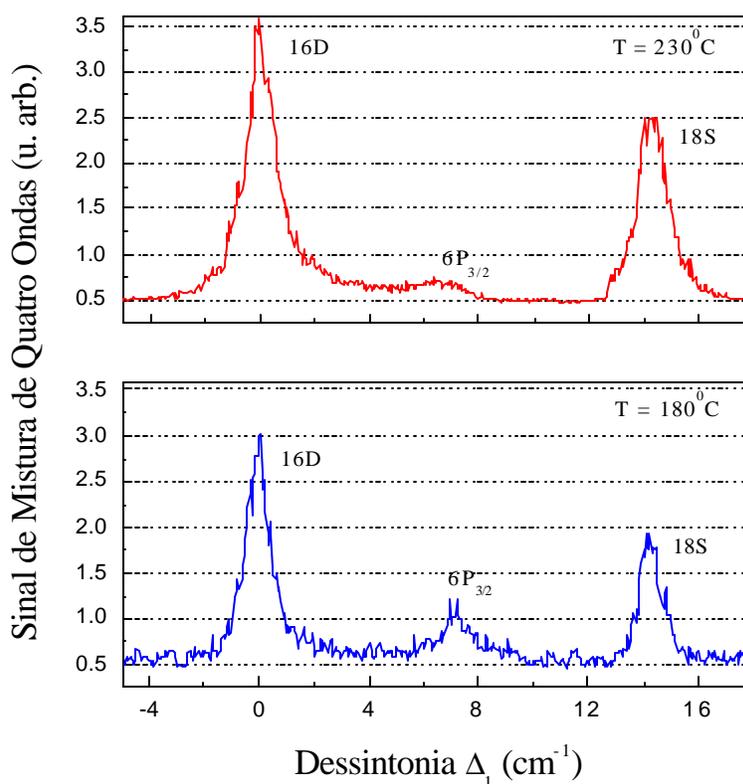


Figura 2.11 – Espectros de mistura de quatro ondas de rubídio em diferentes temperaturas, a 230°C na curva de cima e 180°C na curva de baixo.

A explicação para a assimetria do espectro de MQO em alta temperatura deve-se provavelmente à formação de dímeros de rubídio, embora a quantidade esperada de moléculas de Rb_2 no interior da célula nas presentes condições experimentais seja pequena. Na Fig. 2.12 temos a porcentagem de moléculas X_2 em função da temperatura [43], onde X representa um metal alcalino (Li, Na, K, Rb, Cs). Para o rubídio em particular a 230°C , a porcentagem de dímeros é em torno de 0,5% em relação ao vapor atômico, o que dá uma densidade molecular aproximada de 5×10^{12} moléculas/ cm^3 .

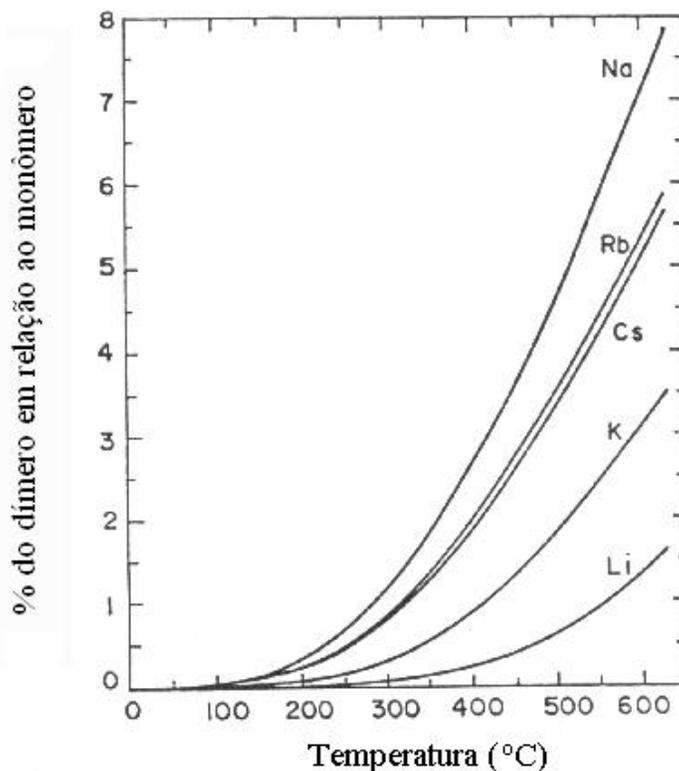


Figura 2.12 – Porcentagem de moléculas de metais alcalinos, em função da temperatura. Para o átomo de rubídio a 230°C, a porcentagem de dímeros Rb_2 é de 0,5%.

Para entender a assimetria observada no espectro de MQO devemos analisar as bandas de energia de formação da molécula alcalina. Os dímeros de metais alcalinos são formados em altas densidades de vapor atômico, quando os átomos aproximam seus núcleos a curtas distâncias, onde o potencial efetivo de interação favorece a formação da molécula. Na Fig. 2.13 mostramos as curvas de potencial (cm^{-1}) de algumas bandas moleculares do Rb_2 [44], em função da distância internuclear r (em Å). Em particular, chamamos a atenção para duas bandas moleculares relevantes, o estado fundamental $X^1\Sigma_g^+$, o qual, a longas distâncias, dissocia-se em dois átomos no estado fundamental (5^2S+5^2S); e a banda molecular excitada $D^1\Pi_u$, que termina com um átomo excitado e com o outro no estado fundamental (6^2P+5^2S), quando r é muito grande. Note-se que a banda excitada $D^1\Pi_u$ da molécula de rubídio Rb_2 tem energia potencial na região azul do espectro ($V = 24.000 cm^{-1}$), podendo ter alguns de seus subníveis roto-vibracionais em torno da faixa de frequência do estado atômico isolado $6P_{3/2}$ do rubídio, em $E_{6P} = 23.792,69 cm^{-1}$. Em condições de alta densidade de vapor, a fração de moléculas de Rb_2 presente no interior da célula aquecida poderia então cooperar para a geração do sinal de MQO.

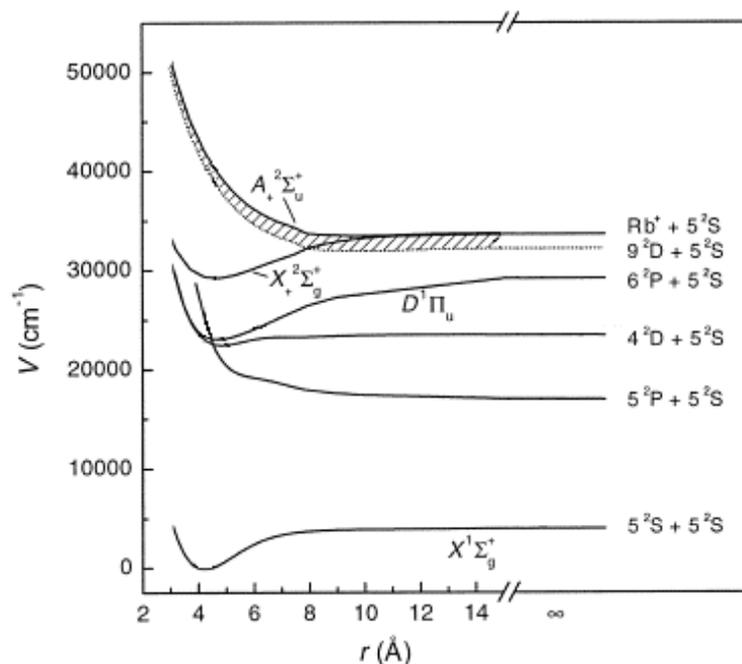


Figura 2.13 – Curvas de energia potencial da molécula Rb_2 , em função da separação internuclear $r(\text{Å})$ [44]. Duas bandas moleculares em particular são relevantes, o estado fundamental $X^1\Sigma_g^+$ (5^2S+5^2S) e a banda molecular excitada $D^1\Pi_u$ (6^2P+5^2S).

O comportamento das intensidades das linhas 16D, $6P_{3/2}$ e 18S do espectro de mistura de quatro ondas em função da temperatura, e portanto, em função da densidade atômica N , foi estudado anteriormente [35], sendo esperado um comportamento quadrático abaixo da região de saturação, enquanto que para densidades dá ordem de $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, ocorre uma dependência linear do sinal com N . O resultado assimétrico observado no sinal de fundo da MQO não foram completamente entendido, e por esta razão evitamos trabalhar em temperaturas onde os espectros apresentassem essa assimetria nas medidas experimentais da próxima seção. Na Ref. [45] os autores observaram uma forma de linha assimétrica em um sinal de mistura de quatro ondas, envolvendo ressonâncias híbridas na mistura de Na e Na_2 em um forno *heatpipe*, o qual foi mantido em alta temperatura ($540 \text{ }^\circ\text{C}$) e com densidade atômica elevada ($9.4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$). Neste trabalho foi verificada a emissão de radiação coerente no ultravioleta, quando estados moleculares e atômicos do sódio participam conjuntamente do processo não linear de MQO.

2.2.1 – Dependência do sinal gerado com a polarização dos campos incidentes

Nesta seção iremos apresentar resultados experimentais do sinal de mistura de quatro ondas em função da polarização dos campos incidentes. Esta dependência permite observar um efeito de controle coerente sobre o processo não linear de MQO, e pode ser útil na determinação de alguns parâmetros físicos do sistema. As medidas foram realizadas a uma temperatura da célula de 180°C, correspondendo a uma densidade de vapor de $N = 4,4 \times 10^{14}$ átomos/cm³. Portanto, são esperados efeitos dos átomos de rubídio individuais, sem a participação de moléculas. O aparato experimental completo utilizado foi representado na Fig. 2.1.

A configuração espacial das polarizações dos feixes de laser está representada na Fig. 2.14. Conforme já discutimos anteriormente, o feixe fundamental IR tem polarização linear fixa ao longo do eixo vertical x e os vetores de onda dos campos incidentes propagam-se ao longo do eixo z .

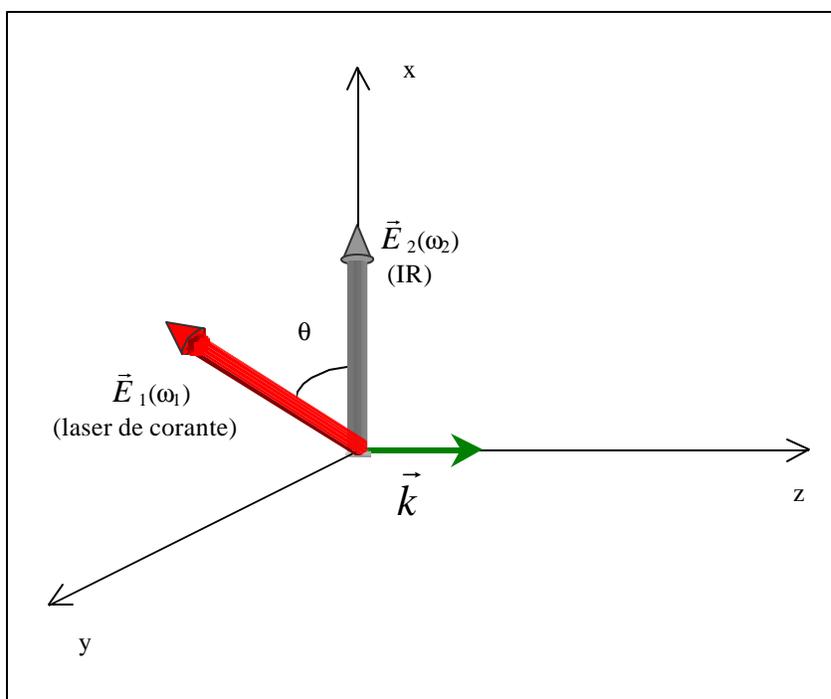


Figura 2.14 – Esquema das polarizações dos campos incidentes no sistema atômico.

No esquema experimental da Fig. 2.1, passamos o laser de corante por um duplo romboedro de Fresnel, o que permite girar sua polarização por um ângulo θ relativo à polarização do feixe IR. O polarizador Glan-Thompson P_3 foi usado como um analisador após a célula, com o objetivo de selecionar a polarização do sinal detectado. Os sinais medidos com polarização paralela ou perpendicular, em relação ao feixe IR, são mostrados nas Fig. 2.15 (a) e (b), respectivamente, para alguns valores do ângulo θ . Os espectros foram medidos em função da dessintonia Δ_1 do laser de corante em relação ao estado 16D.

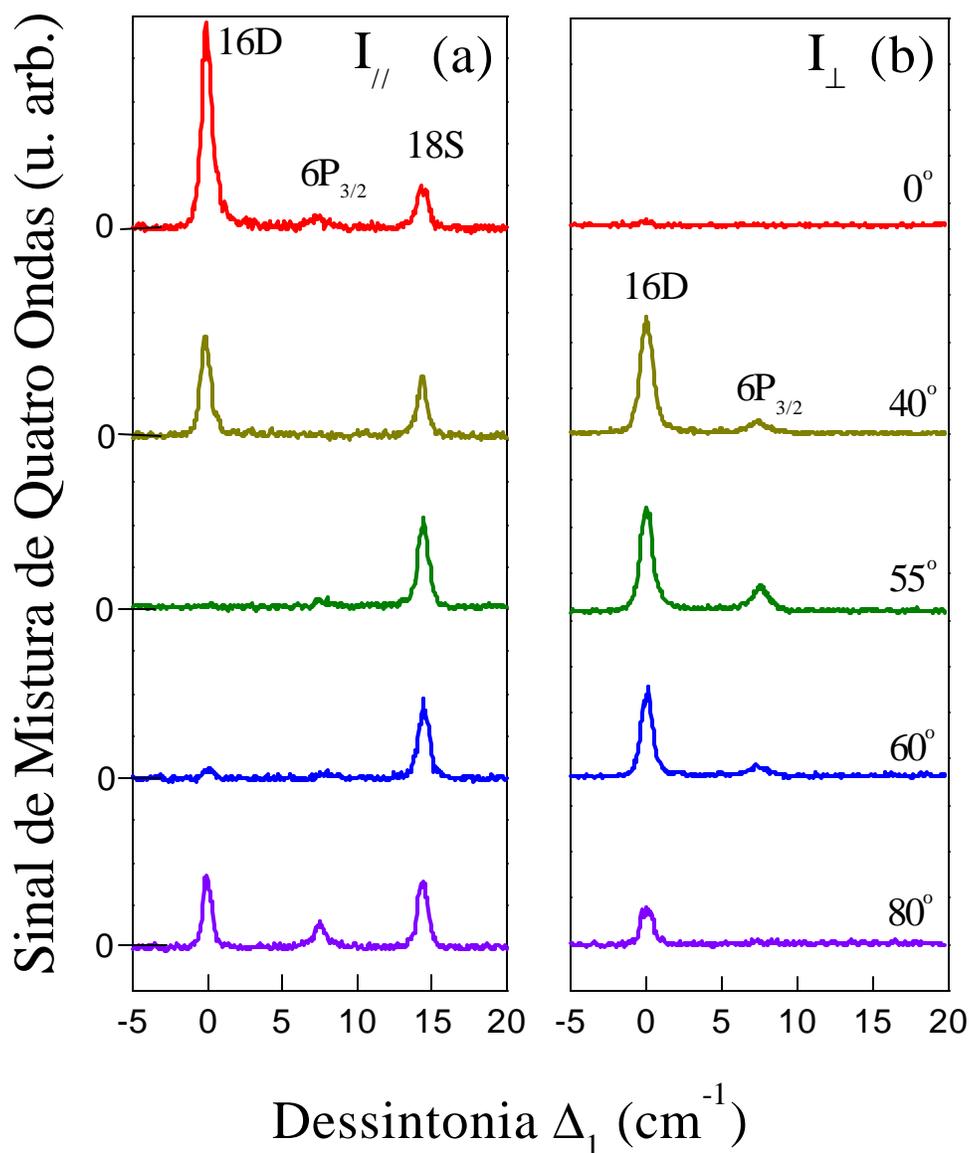


Figura 2.15 – Espectros de MQO, em função da dessintonia de dois fótons do laser de corante com o estado de Rydberg 16D, quando o sinal gerado tem polarização paralela ao feixe IR (a), ou tem polarização perpendicular ao feixe IR (b).

A dependência angular dos espectros de mistura de quatro ondas para ângulos entre $90^\circ < \theta < 180^\circ$ também foi medida, sendo a mesma que nas Fig. 2.15 (a) e (b) para os ângulos complementares.

Analisando a componente do sinal gerado paralelo à polarização do laser IR na Fig. 2.15 (a), observamos que a linha 16D apresenta grande variação com o ângulo entre as polarizações incidentes. Em particular, para um ângulo específico ($\theta = 55^\circ$) o pico 16D desaparece completamente e, para $\theta = 0^\circ$, quando as polarizações dos feixes incidentes são paralelas, uma intensidade máxima é observada. A linha $6P_{3/2}$ também apresenta uma dependência com as polarizações incidentes, enquanto a linha 18S é quase constante. Para o sinal gerado com polarização perpendicular à polarização do IR, visível na Fig. 2.15 (b), a linha 18S desaparece completamente do espectro, enquanto os outros dois picos restantes apresentam uma dependência com o ângulo θ , que é semelhante para as duas linhas do espectro.

Observamos o mesmo comportamento angular do sinal de mistura de quatro ondas para as linhas atômicas 15D, 17S e $6P_{1/2}$ do rubídio. Na Fig. 2.16, mostramos os espectros para estas linhas, em função da dessintonia do laser de corante em relação à transição de dois fótons $5S \rightarrow 15D$, para três valores do ângulo entre as polarizações incidentes ($\theta = 0^\circ$, 55° e 90°). A polarização do sinal analisado foi paralela à do feixe IR. Novamente observamos dois picos ressonantes por dois fótons com os estados de Rydberg 15D, 17S e um terceiro pico intermediário, devido à ressonância de três fótons do estado fundamental com o estado $6P_{1/2}$. A linha 17S permanece constante em função de θ , enquanto o pico 15D do espectro é máximo para $\theta = 0^\circ$ e cancela-se no mesmo ângulo crítico ($\theta = 55^\circ$). A linha $6P_{1/2}$ também apresenta dependência com o ângulo entre as polarizações. As relações entre os valores de pico para as linhas desses espectros são diferentes das que foram apresentadas na Fig. 2.15 (a), uma vez que as forças de oscilador para as transições são diferentes nos dois casos. A dependência angular em si do sinal gerado é que deve ser semelhante nas Figuras 2.15 e 2.16. Portanto, a dependência angular do sinal de mistura de quatro ondas com as polarizações dos lasers incidentes deve ser um resultado geral, para outras linhas atômicas do rubídio.

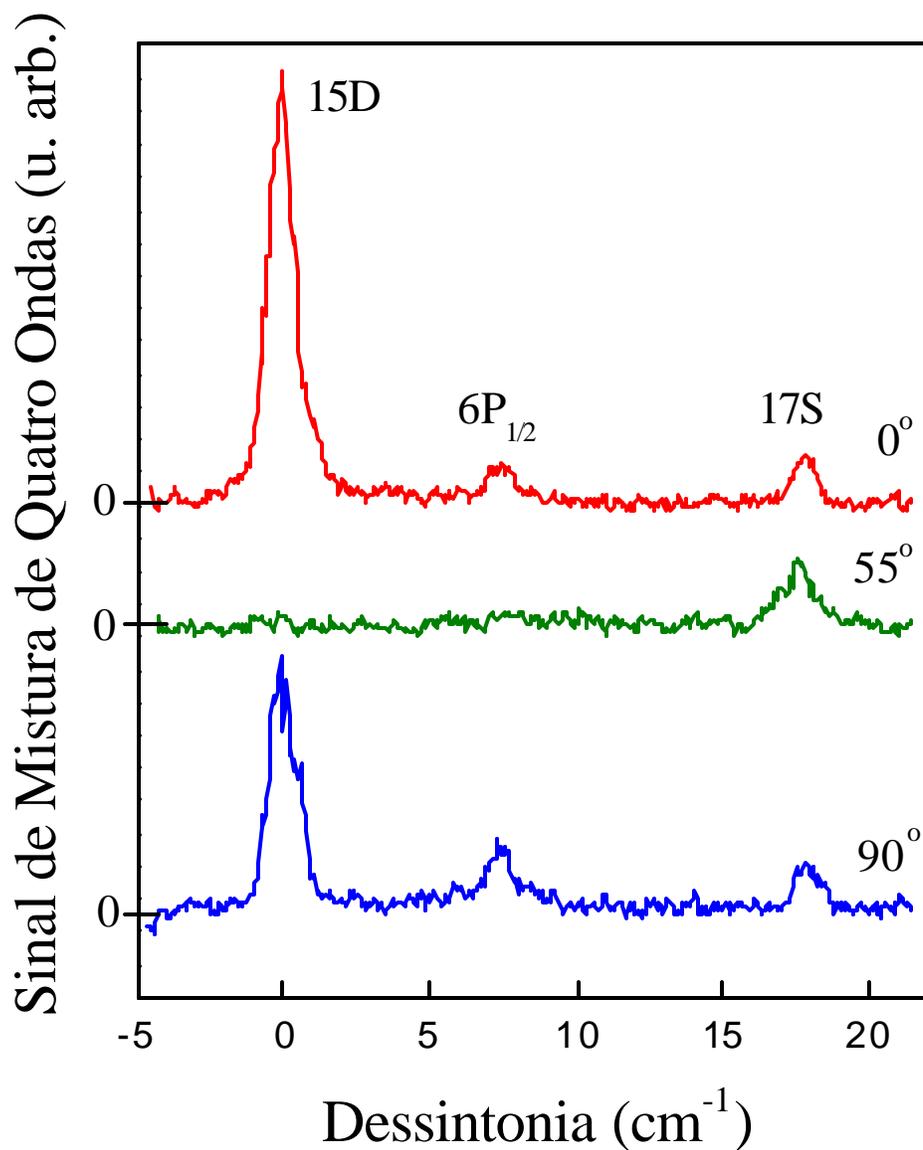


Figura 2.16 – Espectros de MQO, em função da dessintonia do laser de corante com o estado de Rydberg 15D do rubídio, para alguns ângulos θ entre as polarizações incidentes, quando o sinal gerado tem polarização paralela ao feixe IR.

Para entendermos a dependência angular dos resultados experimentais apresentados aqui, desenvolvemos na seção seguinte um modelo teórico baseado no formalismo da matriz densidade, para um sistema atômico com quatro níveis de energia. As expressões analíticas obtidas permitem comparar os resultados experimentais com a teoria.

2.3 – Modelo Teórico

Nosso objetivo neste tópico é entender a dependência do sinal de mistura de quatro ondas com a polarização dos lasers. Para tanto, calculamos de forma perturbativa a polarização induzida no meio responsável pela MQO, obtendo-se as amplitudes de probabilidade em função da relação entre os vetores de polarização dos campos incidentes.

A intensidade do sinal de mistura de quatro ondas que queremos calcular é proporcional ao módulo ao quadrado da polarização não linear $\vec{P}^{(3)}(\omega_3)$ induzida no meio atômico, na frequência $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$. A ordem de perturbação mais baixa que pode descrever este processo, exige uma expansão em até segunda ordem no campo $\vec{E}_1(\omega_1)$ (laser de corante) e em primeira ordem no campo $\vec{E}_2(\omega_2)$ (feixe IR). A polarização não linear gerada na direção i ($i = x, y$) pode ser escrita, em unidades MKS, como:

$$P_i^{(3)}(\mathbf{w}_3) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \mathbf{c}_{ijkl}^{(3)} \cdot E_{2j}^*(\mathbf{w}_2) \cdot E_{1k}(\mathbf{w}_1) \cdot E_{1l}(\mathbf{w}_1) \quad , \quad (2.1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, e $\chi^{(3)}$ representa a suscetibilidade de terceira ordem contendo as informações relevantes sobre o sistema atômico. Os índices do tensor não linear $\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ indicam as componentes cartesianas das polarizações do sinal gerado (i) e dos campos incidentes (jkl). Para um meio isotrópico, como o vapor de rubídio, somente alguns elementos do tensor são diferentes de zero devido às propriedades de simetria de grupo [7]. Estes elementos não nulos da suscetibilidade estão relacionados por: $\chi_{xxxx} = \chi_{xxyy} + \chi_{yyxx} + \chi_{yyyx}$.

Baseando-se nas experiências da seção anterior, assumimos que o campo $\vec{E}_2(\omega_2)$ tem polarização linear fixa no eixo x , enquanto o campo $\vec{E}_1(\omega_1)$, que será responsável pela absorção de dois fótons no sistema atômico, poderá ter polarização linear em qualquer direção no plano xy , de acordo com a configuração espacial apresentada na Fig. 2.14. Neste caso, a polarização gerada na MQO terá duas componentes, sendo uma paralela ($i = x$) e outra perpendicular ($i = y$) em relação à polarização do feixe IR:

$$P_x^{(3)}(\mathbf{w}_3) = \epsilon_0 \mathbf{c}_x \cdot \left| \vec{E}_1(\mathbf{w}_1) \right|^2 \cdot \left| \vec{E}_2(\mathbf{w}_2) \right| \quad , \quad (2.2)$$

$$P_y^{(3)}(\mathbf{w}_3) = \epsilon_0 \mathbf{c}_y \cdot \left| \vec{E}_1(\mathbf{w}_1) \right|^2 \cdot \left| \vec{E}_2(\mathbf{w}_2) \right| \quad , \quad (2.3)$$

onde nós definimos duas suscetibilidades efetivas \mathbf{C}_x e \mathbf{C}_y , as quais representam a função resposta do sistema atômico à excitação dos campos incidentes, nas direções transversais à direção de propagação. Estas suscetibilidades efetivas serão calculadas a seguir usando o formalismo da matriz densidade, aplicado a um sistema de quatro níveis de energia, e podem ser escritas em termos das componentes cartesianas da suscetibilidade e do ângulo θ entre as polarizações incidentes, do seguinte modo:

$$\mathbf{C}_x = \mathbf{C}_{xxxx} \cdot \cos^2 \mathbf{q} + \mathbf{C}_{xyxy} \cdot \sin^2 \mathbf{q} \quad , \quad (2.4)$$

$$\mathbf{C}_y = (\mathbf{C}_{yxyx} + \mathbf{C}_{yyxx}) \cdot \cos \mathbf{q} \cdot \sin \mathbf{q} \quad . \quad (2.5)$$

Nesse modelo teórico, consideramos um sistema atômico com quatro níveis de energia, rotulados: $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle$ e $|d\rangle$, conforme se pode ver na Fig. 2.17. Os níveis $|a\rangle$, $|c\rangle$ e $|d\rangle$ possuem paridade oposta a $|b\rangle$, onde $|a\rangle$ é o estado fundamental do sistema, enquanto $|c\rangle$ e $|d\rangle$ representam os níveis de Rydberg.

O sistema atômico pode interagir, por dipolo elétrico, com três campos coerentes $\vec{E}_l(\mathbf{w}_l)$ ($l=1,2,3$), sendo o campo eletromagnético total dado por:

$$\vec{E}(z,t) = \sum_{l=1}^3 \frac{1}{2} \bar{u}_l [\mathbf{e}_l(z,t) \exp[i(k_l z - \mathbf{w}_l t)] + c.c.] \quad , \quad (2.6)$$

onde $\vec{k}_l = k_l \hat{z}$ é o vetor de onda dos campos que são copropagantes, ao longo da direção longitudinal z do meio atômico; \bar{u}_l define o vetor de polarização dos campos e $\mathbf{e}_l(z,t)$ representam as amplitudes das envoltórias lentas desses campos elétricos.

Consideraremos mais adiante que os campos possuem larguras de linha maiores do que o alargamento Doppler, devido ao movimento dos átomos. O primeiro campo não está ressonante por um fóton com os níveis excitados, estando próximo da ressonância, na transição por dois fótons, entre o estado fundamental e os níveis $|c\rangle$ e $|d\rangle$. As dessintonias são: $\mathbf{D}_1 = 2\mathbf{w}_l - \mathbf{w}_{ac}$, e $\mathbf{D}_1 \hat{c} = 2\mathbf{w}_l - \mathbf{w}_{ad} = \mathbf{D}_1 - \mathbf{a}$, onde $\hbar \mathbf{a}$ é a separação de energia entre os níveis de Rydberg e \mathbf{w}_j é o módulo da frequência de Bohr das transições. A frequência \mathbf{w}_l do primeiro laser pode variar, de forma que ressonâncias por dois fótons com os estados de Rydberg podem ser observadas.

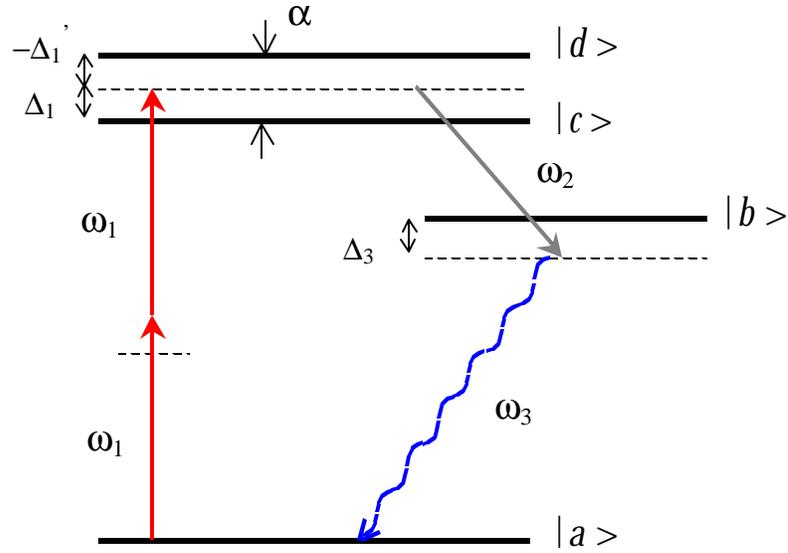


Figura 2.17– Esquema dos níveis de energia do sistema atômico e das frequências dos campos, indicando as dessintonias D_1 , D_1' e D_3 .

O campo $\vec{E}_2(\omega_2)$ tem frequência fixa e está próximo da transição ressonante por um fóton entre o nível $|b\rangle$ e os níveis $|c\rangle$ e $|d\rangle$, tendo as seguintes dessintonias $D_2 = \omega_2 - \omega_{cb}$ e $D_2' = \omega_2 - \omega_{db}$. O terceiro campo $\vec{E}_3(\omega_3)$ presente no meio atômico, é gerado no processo de MQO na frequência $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$. A dessintonia D_3 diz respeito à diferença de energia entre essa onda gerada e a transição entre os níveis $|a\rangle$ e $|b\rangle$, sendo $D_3 = \omega_3 - \omega_{ab}$, que também pode ser escrita como $D_3 = D_1 - D_2$.

A evolução temporal do operador densidade do sistema é governada pela equação de Liouville:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad , \quad (2.7)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano.

O Hamiltoniano do sistema atômico é descrito na aproximação semiclassical, onde os campos são tratados como ondas planas clássicas, e pode ser escrito como a soma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad , \quad (2.8)$$

onde \hat{H}_0 representa o sistema atômico na ausência dos campos, enquanto \hat{V} descreve a interação átomo – campos por dipolo elétrico.

Os elementos de matriz da interação dipolar podem ser escritos do seguinte modo:

$$V_{ij} = \langle i | \hat{V} | j \rangle = -\frac{1}{2\hbar} \sum_{l=1}^3 \left[\mathbf{m}_j^{(l)} \cdot \mathbf{e}_l(z, t) \exp[i(k_l z - \mathbf{w}_l t)] + c.c. \right] \quad , \quad (2.9)$$

onde $\mathbf{m}_j^{(l)} = \langle i | \bar{\mathbf{m}} \bar{u}_l | j \rangle$ são os elementos de matriz do operador dipolo elétrico. Consideramos reais os elementos de matriz de dipolo e da interação, o que pode ser feito sem perda de generalidade, redefinindo apropriadamente a fase das funções de onda dos níveis atômicos considerados.

A representação matricial do Hamiltoniano do sistema átomo + campo é dada por:

$$\hat{H} \equiv \begin{pmatrix} W_a & \hbar V_{ab} & \hbar V_{ac} & \hbar V_{ad} \\ \hbar V_{ba} & W_b & \hbar V_{bc} & \hbar V_{bd} \\ \hbar V_{ca} & \hbar V_{cb} & W_c & 0 \\ \hbar V_{da} & \hbar V_{db} & 0 & W_d \end{pmatrix} \quad , \quad (2.10)$$

onde W_i é a autovalor de energia do estado $|i\rangle$ não perturbado.

Os elementos de matriz da interação V_{ij} são proporcionais às frequências de Rabi dos campos presentes no sistema:

$$V_{ba} = -\frac{\mathbf{m}_{ba} E_3}{2\hbar}$$

$$V_{ai} = \frac{k_{ai} E_1^2}{2\hbar}$$

$$V_{ib} = -\frac{\mathbf{m}_{ib} E_2}{2\hbar} \quad (i = c, d) \quad , \quad (2.11)$$

k_{ai} é a constante de acoplamento efetivo da transição por absorção de dois fótons do primeiro campo, sendo dada por um somatório que leva em conta a contribuição de todos os níveis intermediários, entre o estado fundamental e o nível excitado $|i\rangle$ [46]:

$$k_{ai} = \frac{1}{2\hbar} \sum_n \frac{\mathbf{m}_{an} \mathbf{m}_{ni}}{\mathbf{w}_{ni} - \mathbf{w}_1} \quad . \quad (2.12)$$

As matrizes associadas aos operadores densidade e dipolo elétrico são dados por:

$$\hat{\mathbf{r}} \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{r}_{aa} & \mathbf{r}_{ab} & \mathbf{r}_{ac} & \mathbf{r}_{ad} \\ \mathbf{r}_{ba} & \mathbf{r}_{bb} & \mathbf{r}_{bc} & \mathbf{r}_{bd} \\ \mathbf{r}_{ca} & \mathbf{r}_{cb} & \mathbf{r}_{cc} & \mathbf{r}_{cd} \\ \mathbf{r}_{da} & \mathbf{r}_{db} & \mathbf{r}_{dc} & \mathbf{r}_{dd} \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathbf{m}} \equiv \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{m}_{ab} & 0 & 0 \\ \mathbf{m}_{ba} & 0 & \mathbf{m}_{bc} & \mathbf{m}_{bd} \\ 0 & \mathbf{m}_{cb} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{m}_{db} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.13)$$

Na matriz associada ao dipolo elétrico, os elementos diagonais são nulos, pois não há dipolo permanente no sistema ($\mathbf{m} = 0$). Os demais termos nulos resultam do fato dos estados $|a\rangle$, $|c\rangle$ e $|d\rangle$ terem mesma paridade, sendo oposta à paridade do nível $|b\rangle$.

Podemos incluir processos de relaxação como emissão espontânea, relaxação de fase por colisão, ionização, dentre outras, nas equações da matriz densidade, de forma fenomenológica. Então, as equações de movimento para os elementos da matriz densidade podem ser escritas como:

$$\frac{\partial \mathbf{r}_{ij}}{\partial t} = -i \mathbf{w}_{ij} \mathbf{r}_{ij} + \left(\frac{\partial \mathbf{r}_{ij}}{\partial t} \right)_{rel.} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{V}, \hat{\mathbf{r}}]_{ij}. \quad (2.14)$$

Nosso objetivo é determinar o valor médio do observável físico correspondente aos dipolos atômicos, ou a média da polarização induzida no meio atômico de densidade N :

$$\bar{P} = N \langle \hat{\mathbf{m}} \rangle = N Tr(\hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{m}}). \quad (2.15)$$

Calculando o traço na equação (2.15), obtemos de forma geral que a média de *ensemble* da polarização induzida no meio é dada por:

$$\bar{P} = N(\mathbf{m}_{ab} \mathbf{r}_{ba} + \mathbf{m}_{bc} \mathbf{r}_{cb} + \mathbf{m}_{bd} \mathbf{r}_{db} + c.c.). \quad (2.16)$$

Como estamos interessados em estudar o sinal de MQO, na frequência específica da onda gerada em $\mathbf{w}_3 = 2\mathbf{w}_1 - \mathbf{w}_2$ somente o termo proporcional a \mathbf{r}_{ba} , na expressão (2.16) deverá contribuir para o sinal não linear considerado aqui. Portanto, devemos procurar por esse elemento de matriz, para obtermos a intensidade média do sinal gerado:

$$\bar{I} \propto |\bar{P}|^2 = 4 N^2 \mathbf{m}_{ab}^2 |\mathbf{r}_{ba}|^2. \quad (2.17)$$

Os elementos da matriz densidade contêm termos que variam rapidamente no tempo e no espaço. Podemos separar os termos lentos e rápidos usando as seguintes transformações:

$$\mathbf{r}_{ii} = \tilde{\mathbf{r}}_{ii} \quad , \quad (i = a, b, c, d) \quad (2.18)$$

$$\mathbf{r}_{ab} = \tilde{\mathbf{r}}_{ab} \exp\{i[\mathbf{w}_3 t - k_3 z]\}$$

$$\mathbf{r}_{aj} = \tilde{\mathbf{r}}_{aj} \exp\{i[2\mathbf{w}_1 t - 2k_1 z]\}$$

$$\mathbf{r}_{jb} = \tilde{\mathbf{r}}_{jb} \exp\{i[k_2 z - \mathbf{w}_2 t]\} \quad (j = c, d) \quad , \quad (2.19)$$

onde as amplitudes lentas são representadas com o símbolo “ $\tilde{}$ ” superior.

Podemos definir transformações análogas às expressões (2.19) para os elementos de matriz do Hamiltoniano de interação:

$$V_{ab} = \tilde{V}_{ab} \exp\{i[\mathbf{w}_3 t - k_3 z]\} \quad , \quad \tilde{V}_{ab} = -\frac{\mathbf{m}_{ab} \mathbf{e}_3^*}{2\hbar}$$

$$V_{aj} = \tilde{V}_{aj} \exp\{i[2\mathbf{w}_1 t - 2k_1 z]\} \quad , \quad \tilde{V}_{aj} = \frac{k_{aj} \mathbf{e}_1^2}{2\hbar}$$

$$V_{jb} = \tilde{V}_{jb} \exp\{i[k_2 z - \mathbf{w}_2 t]\} \quad , \quad \tilde{V}_{jb} = -\frac{\mathbf{m}_{jb} \mathbf{e}_2}{2\hbar} \quad (j = c, d) \quad . \quad (2.20)$$

As equações ópticas de Bloch da matriz densidade podem ser escritas, na aproximação de onda girante, como um conjunto de equações da seguinte forma:

$$\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_{bb}^{(0,0)} = -\Gamma_b \tilde{\mathbf{r}}_{bb}^{(0,0)} + \Gamma_c \tilde{\mathbf{r}}_{cc}^{(0,0)} + \Gamma_d \tilde{\mathbf{r}}_{dd}^{(0,0)}$$

$$\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_{cc}^{(0,0)} = -\Gamma_c \tilde{\mathbf{r}}_{cc}^{(0,0)}$$

$$\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_{dd}^{(0,0)} = -\Gamma_d \tilde{\mathbf{r}}_{dd}^{(0,0)}$$

$$\tilde{\mathbf{r}}_{aa}^{(0,0)} + \tilde{\mathbf{r}}_{bb}^{(0,0)} + \tilde{\mathbf{r}}_{cc}^{(0,0)} + \tilde{\mathbf{r}}_{dd}^{(0,0)} = 1$$

$$\begin{aligned}
\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_{ab}^{(2,1)} &= -(\mathbf{g}_{ab} + i\Delta_3) \tilde{\mathbf{r}}_{ab}^{(2,1)} + i(\tilde{\mathbf{r}}_{ac}^{(2,0)} \tilde{V}_{cb} - \tilde{V}_{ac} \tilde{\mathbf{r}}_{cb}^{(0,1)} + \tilde{\mathbf{r}}_{ad}^{(2,0)} \tilde{V}_{db} - \tilde{V}_{ad} \tilde{\mathbf{r}}_{db}^{(0,1)}) \\
\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_{ac}^{(2,0)} &= -(\mathbf{g}_{ac} + i\Delta_1) \tilde{\mathbf{r}}_{ac}^{(2,0)} - i\tilde{V}_{ad} \tilde{\mathbf{r}}_{dc}^{(0,0)} + i\tilde{V}_{ac} (\tilde{\mathbf{r}}_{aa}^{(0,0)} - \tilde{\mathbf{r}}_{cc}^{(0,0)}) \\
\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_{ad}^{(2,0)} &= -(\mathbf{g}_{ad} + i\Delta_1') \tilde{\mathbf{r}}_{ad}^{(2,0)} - i\tilde{V}_{ac} \tilde{\mathbf{r}}_{cd}^{(0,0)} + i\tilde{V}_{ad} (\tilde{\mathbf{r}}_{aa}^{(0,0)} - \tilde{\mathbf{r}}_{dd}^{(0,0)}) \\
\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_{cb}^{(0,1)} &= -(\mathbf{g}_{cb} - i\Delta_2) \tilde{\mathbf{r}}_{cb}^{(0,1)} - i\tilde{\mathbf{r}}_{cd}^{(0,0)} \tilde{V}_{db} + i\tilde{V}_{cb} (\tilde{\mathbf{r}}_{cc}^{(0,0)} - \tilde{\mathbf{r}}_{bb}^{(0,0)}) \\
\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_{db}^{(0,1)} &= -(\mathbf{g}_{db} - i\Delta_2') \tilde{\mathbf{r}}_{db}^{(0,1)} - i\tilde{\mathbf{r}}_{dc}^{(0,0)} \tilde{V}_{cb} + i\tilde{V}_{db} (\tilde{\mathbf{r}}_{dd}^{(0,0)} - \tilde{\mathbf{r}}_{bb}^{(0,0)}) \\
\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_{cd}^{(0,0)} &= -(\mathbf{g}_{cd} - i\mathbf{a}) \tilde{\mathbf{r}}_{cd}^{(0,0)}
\end{aligned} \tag{2.21}$$

Nestas equações, as taxas de relaxação γ_{ij} das coerências são devidas principalmente às colisões elásticas ocorridas no *ensemble*. Normalmente estas taxas são muito maiores do que as taxas longitudinais das populações atômicas, de forma que em geral $\gamma_{ij} \geq (\Gamma_i + \Gamma_j)/2$; a igualdade somente se verifica quando as colisões perturbadoras da fase das funções de onda forem desprezíveis [47].

Algumas aproximações foram consideradas neste conjunto de equações. Primeiramente supomos que o meio é opticamente fino, pois consideramos que o sistema físico é formado por um vapor atômico a baixa densidade e pressão. Desprezamos então o termo de acoplamento V_{ab} , onde efeitos devido à propagação e absorção do campo gerado na mistura de quatro ondas são desprezíveis. Consideramos também que, no presente experimento, o casamento de fase é satisfeito para o processo de MQO.

Os índices superiores $^{(n,m)}$ dos elementos da matriz densidade indicam a ordem perturbativa considerada no primeiro e segundo campos, respectivamente; resultando em uma expansão da matriz densidade:

$$\tilde{\mathbf{r}}_{ij} = \sum_{nm} \tilde{\mathbf{r}}_{ij}^{(n,m)} \tag{2.22}$$

Em particular, neste processo de mistura de quatro ondas, tratamos o primeiro campo até 2ª ordem, enquanto o segundo campo incidente é considerado até 1ª ordem, de forma semelhante ao que fizemos anteriormente em [35]. Em ordem zero de perturbação, isto é, na ausência de campos, a população do sistema encontra-se no estado fundamental:

$$\tilde{\mathbf{r}}_{ii}^{(0,0)} = \mathbf{d}_{ia} \quad . \quad (2.23)$$

No regime estacionário, após ter-se extinguido os transientes, temos que todas as derivadas parciais no tempo das equações ópticas de Bloch anulam-se identicamente, resultando no seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{r}}_{ab}^{(2,1)} &= \frac{i}{(\mathbf{g}_{ab} + i\Delta_3)} \left(\tilde{\mathbf{r}}_{ac}^{(2,0)} \tilde{V}_{cb} - \tilde{V}_{ac} \tilde{\mathbf{r}}_{cb}^{(0,1)} + \tilde{\mathbf{r}}_{ad}^{(2,0)} \tilde{V}_{db} - \tilde{V}_{ad} \tilde{\mathbf{r}}_{db}^{(0,1)} \right) \\ \tilde{\mathbf{r}}_{ac}^{(2,0)} &= \frac{i}{(\mathbf{g}_{ac} + i\Delta_1)} \left[\tilde{V}_{ac} (\tilde{\mathbf{r}}_{aa}^{(0,0)} - \tilde{\mathbf{r}}_{cc}^{(0,0)}) - \tilde{V}_{ad} \tilde{\mathbf{r}}_{dc}^{(0,0)} \right] \\ \tilde{\mathbf{r}}_{ad}^{(2,0)} &= \frac{i}{(\mathbf{g}_{ad} + i\Delta_1')} \left[\tilde{V}_{ad} (\tilde{\mathbf{r}}_{aa}^{(0,0)} - \tilde{\mathbf{r}}_{dd}^{(0,0)}) - \tilde{V}_{ac} \tilde{\mathbf{r}}_{cd}^{(0,0)} \right] \\ \tilde{\mathbf{r}}_{cb}^{(0,1)} &= \frac{i}{(\mathbf{g}_{cb} - i\Delta_2)} \left[\tilde{V}_{cb} (\tilde{\mathbf{r}}_{cc}^{(0,0)} - \tilde{\mathbf{r}}_{bb}^{(0,0)}) - \tilde{\mathbf{r}}_{cd}^{(0,0)} \tilde{V}_{db} \right] \\ \tilde{\mathbf{r}}_{db}^{(0,1)} &= \frac{i}{(\mathbf{g}_{db} - i\Delta_2')} \left[\tilde{V}_{db} (\tilde{\mathbf{r}}_{dd}^{(0,0)} - \tilde{\mathbf{r}}_{bb}^{(0,0)}) - \tilde{\mathbf{r}}_{dc}^{(0,0)} \tilde{V}_{cb} \right] \\ (\mathbf{g}_{cd} - i\mathbf{a}) \tilde{\mathbf{r}}_{cd}^{(0,0)} &= 0 \quad . \quad (2.24) \end{aligned}$$

Os cálculos analíticos mostram que a coerência entre os níveis de Rydberg anula-se identicamente, além das coerências entre os estados $|c\rangle$ e $|b\rangle$, bem como entre $|d\rangle$ e $|b\rangle$. Isto acontece porque na ausência do primeiro campo de excitação nenhuma correlação de fase existirá entre as funções de onda envolvendo esses estados, resultando que:

$$\tilde{\mathbf{r}}_{cd}^{(0,0)} = 0, \quad \tilde{\mathbf{r}}_{cb}^{(0,1)} = \tilde{\mathbf{r}}_{db}^{(0,1)} = 0 \quad . \quad (2.25)$$

Finalmente, as coerências que não se anulam são dadas por:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{r}}_{ab}^{(2,1)} &= \frac{i}{(\mathbf{g}_{ab} + i\Delta_3)} \left(\tilde{\mathbf{r}}_{ac}^{(2,0)} \tilde{V}_{cb} + \tilde{\mathbf{r}}_{ad}^{(2,0)} \tilde{V}_{db} \right) , \\ \tilde{\mathbf{r}}_{ac}^{(2,0)} &= \frac{i\tilde{V}_{ac}}{(\mathbf{g}_{ac} + i\Delta_1)} , \\ \tilde{\mathbf{r}}_{ad}^{(2,0)} &= \frac{i\tilde{V}_{ad}}{(\mathbf{g}_{ad} + i\Delta_1')} .\end{aligned}\quad (2.26)$$

Portanto, obtemos que a coerência responsável pela geração do sinal não linear de mistura de quatro ondas, em mais baixa ordem de perturbação, é dada pela seguinte expressão:

$$\tilde{\mathbf{r}}_{ab}^{(2,1)} = \frac{1}{(\Delta_3 - i\mathbf{g}_{ab})} \left[\frac{\tilde{V}_{ac} \tilde{V}_{cb}}{(\Delta_1 - i\mathbf{g}_{ac})} + \frac{\tilde{V}_{ad} \tilde{V}_{db}}{(\Delta_1' - i\mathbf{g}_{ad})} \right] . \quad (2.27)$$

Conforme discutimos anteriormente em [35, 36], a coerência da mistura de quatro ondas envolve a contribuição conjunta dos estados de Rydberg $|c\rangle$ e $|d\rangle$, fato este responsável pelo aparecimento de uma interferência, e que será discutido mais adiante. Usando as equações (2.16) e (2.27) temos que a suscetibilidade não linear $\chi^{(3)}$ responsável pela MQO escreve-se como :

$$\mathbf{c}^{(3)} = \frac{N\mathbf{m}_{ba}}{\mathbf{e}_0 \hbar^3 (\Delta_3 - i\mathbf{g}_{ab})} \left[\frac{\sum_n \frac{\mathbf{m}_{na} \mathbf{m}_{cn}}{\mathbf{w}_{cn} - \mathbf{w}_1} \cdot \mathbf{m}_{bc}}{(\Delta_1 - i\mathbf{g}_{ac})} + \frac{\sum_n \frac{\mathbf{m}_{na} \mathbf{m}_{dn}}{\mathbf{w}_{dn} - \mathbf{w}_1} \cdot \mathbf{m}_{bd}}{(\Delta_1' - i\mathbf{g}_{ad})} \right] . \quad (2.28)$$

Cada elemento da suscetibilidade não linear contém produtos de quatro elementos de matriz do operador dipolo elétrico $\vec{Q} = e\vec{r}$, da forma $\langle nlm_l | \vec{Q} | n' l' m'_l \rangle$, que conectam os estados atômicos inicial e final por uma seqüência de caminhos quânticos envolvendo os estados excitados intermediários. Para a presente experiência, dois níveis de Rydberg muito próximos (16D e 18S), serão os estados intermediários ressonantes por dois fótons.

Assim, cada elemento de suscetibilidade não linear tem uma forma geral dada por:

$$\mathbf{c}_{ijkl} = \sum_{abn} \frac{N}{\mathbf{e}_o \hbar^3 (\Delta_3 - i\mathbf{g}_{ab})} \left\{ \sum_c \frac{\mathbf{m}_{ab}^i \mathbf{m}_{bc}^j \mathbf{m}_{cn}^k \mathbf{m}_{na}^l}{(\Delta_1 - i\mathbf{g}_{ac}) (\mathbf{w}_{nc} - \mathbf{w}_1)} + \sum_d \frac{\mathbf{m}_{db}^i \mathbf{m}_{bd}^j \mathbf{m}_{dn}^k \mathbf{m}_{na}^l}{(\Delta_1 - i\mathbf{g}_{ad}) (\mathbf{w}_{nd} - \mathbf{w}_1)} \right\}. \quad (2.29)$$

Os índices a, b, c, d desta equação englobam os subníveis m_l dos estados 5S, 6P_{3/2}, 16D e 18S, respectivamente. Todos os possíveis subníveis devem ser somados para dar a contribuição total à suscetibilidade não linear. A soma sobre o índice n leva em conta todos os possíveis estados intermediários na transição de dois fótons. Os elementos de matriz de dipolo elétrico entre os níveis i e j , na direção (q) do campo aplicado são representados por $\mu_{ij}^{(q)}$. Assumimos que o eixo de quantização do sistema está ao longo da direção z de propagação dos campos incidentes.

Da teoria geral do momento angular, segue um importante teorema para operadores tensoriais, o teorema de Wigner–Eckart. Para o operador dipolo elétrico, por exemplo, este teorema estabelece que os elementos de matriz podem ser divididos em duas partes: uma parte geométrica, que contém a dependência angular, e uma parte dinâmica que envolve o elemento de matriz radial. Este teorema pode ser escrito para o dipolo elétrico, do seguinte modo [48]:

$$\langle i | \mathbf{m} | j \rangle = \langle nlm | \mathbf{m} | n' l' m' \rangle = \langle l', 1; m', q | l, m \rangle \cdot \frac{\langle nl || \mathbf{m} || n'l' \rangle}{\sqrt{2l+1}}, \quad (2.30)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação é a parte angular ou o coeficiente de Clebsch-Gordan, o qual envolve explicitamente o índice q do vetor de polarização dos campos incidentes. O último termo envolve o dipolo reduzido da transição, $\langle nl || \mathbf{m} || n'l' \rangle$.

Os coeficientes de Clebsch-Gordan podem ser encontrados em algumas tabelas, os quais podem ser expressos em termos dos símbolos $3j$ – de Wigner [48]:

$$\langle l_1, l_2; m_1, m_2 | l, m \rangle = (-1)^{l_1 - l_2 + m} \sqrt{2l+1} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}, \quad (2.31)$$

Portanto, os elementos de matriz de dipolo elétrico podem ser escritos em termos dos símbolos $3j$, do seguinte modo:

$$\langle nlm | Q_1^q | n' l' m' \rangle = (-1)^m (\sqrt{2l+1})(\sqrt{2l'+1}) \cdot \langle nl | er | n'l' \rangle \cdot \begin{pmatrix} l' & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l' & 1 & l \\ m' & q & -m \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

As componentes da suscetibilidade de terceira ordem envolvem somas dos produtos dos elementos de dipolo das transições envolvendo os subníveis dos estados atômicos, os quais participam da geração do sinal de mistura de quatro ondas e são dados por:

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_{ai} \mathbf{m}_{bj} \mathbf{m}_{ba} &= \sum_{b,i,j} \langle a | Q_1^{q_4} | b \rangle \langle b | Q_1^{q_3} | j \rangle \langle j | Q_1^{q_2} | i \rangle \langle i | Q_1^{q_1} | a \rangle = \\ &= \sum_{m_2, m_i, m_4} \langle n_1 l_1 m_1 | Q_1^{q_4} | n_4 l_4 m_4 \rangle \langle n_4 l_4 m_4 | Q_1^{q_3} | n_i l_i m_i \rangle \langle n_i l_i m_i | Q_1^{q_2} | n_2 l_2 m_2 \rangle \langle n_2 l_2 m_2 | Q_1^{q_1} | n_1 l_1 m_1 \rangle = \\ &= \sum_{m_2, m_i, m_4} e^4 (-1)^{m_1} (\sqrt{2l_4+1})(\sqrt{2l_1+1}) \cdot \langle n_1 l_1 | r | n_4 l_4 \rangle \begin{pmatrix} l_4 & 1 & l_1 \\ m_4 & q_4 & -m_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l_4 & 1 & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\quad (-1)^{m_4} (\sqrt{2l_i+1})(\sqrt{2l_4+1}) \cdot \langle n_4 l_4 | r | n_i l_i \rangle \begin{pmatrix} l_i & 1 & l_4 \\ m_i & q_3 & -m_4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l_i & 1 & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\quad (-1)^{m_i} (\sqrt{2l_2+1})(\sqrt{2l_i+1}) \cdot \langle n_i l_i | r | n_2 l_2 \rangle \begin{pmatrix} l_2 & 1 & l_i \\ m_2 & q_2 & -m_i \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l_2 & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\quad (-1)^{m_2} (\sqrt{2l_1+1})(\sqrt{2l_2+1}) \cdot \langle n_2 l_2 | r | n_1 l_1 \rangle \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l_2 \\ m_1 & q_1 & -m_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.33) \end{aligned}$$

onde $\{n_i, l_i, m_i\}$ representa o conjunto de números quânticos correspondente ao estado de Rydberg 16D ou 18S, enquanto os dipolos radiais são representados por: $\langle nl | r | n'l' \rangle$.

De forma mais compacta, a expressão (2.34) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_{ai} \mathbf{m}_{bj} \mathbf{m}_{ba} &= \sum_{m_2, m_i, m_4} e^4 (-1)^{m_2+m_i+m_4} (3)(1)(2l_i+1)(3) \cdot \langle n_1 s | r | n_4 p \rangle \langle n_4 p | r | n_i l_i \rangle \langle n_i l_i | r | n_2 p \rangle \langle n_2 p | r | n_1 s \rangle \times \\ &\quad \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l_i & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\quad \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ m_4 & q_4 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l_i & 1 & 1 \\ m_i & q_3 & -m_4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 & l_i \\ m_2 & q_2 & -m_i \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & q_1 & -m_2 \end{pmatrix} \quad (2.34) \end{aligned}$$

O ket de estado $|n_i l_i m_i\rangle$ pode ser qualquer um dos níveis de Rydberg, 18S ou 16D. Podemos então realizar cálculos separados da parte angular dos dipolos para essas linhas atômicas. Para este cálculo nós negligenciamos a estrutura fina, hiperfina e o alargamento Doppler, que não estão resolvidos pelos lasers na experiência. Consideramos somente o estado 5P como nível virtual intermediário para a transição de dois fótons entre o estado fundamental e os níveis de Rydberg. Neste caso, a parte angular do elemento de matriz é determinada pelos coeficientes de Clebsch-Gordan associados a cada caminho quântico.

Quando o nível 18S corresponde ao estado intermediário, a soma sobre os subníveis degenerados com diferentes m_l , contém quatro caminhos quânticos indistinguíveis que podem ser vistos na Fig. 2.18. À esquerda vemos os processos de excitação por dois fótons, enquanto à direita temos os processos de emissão.

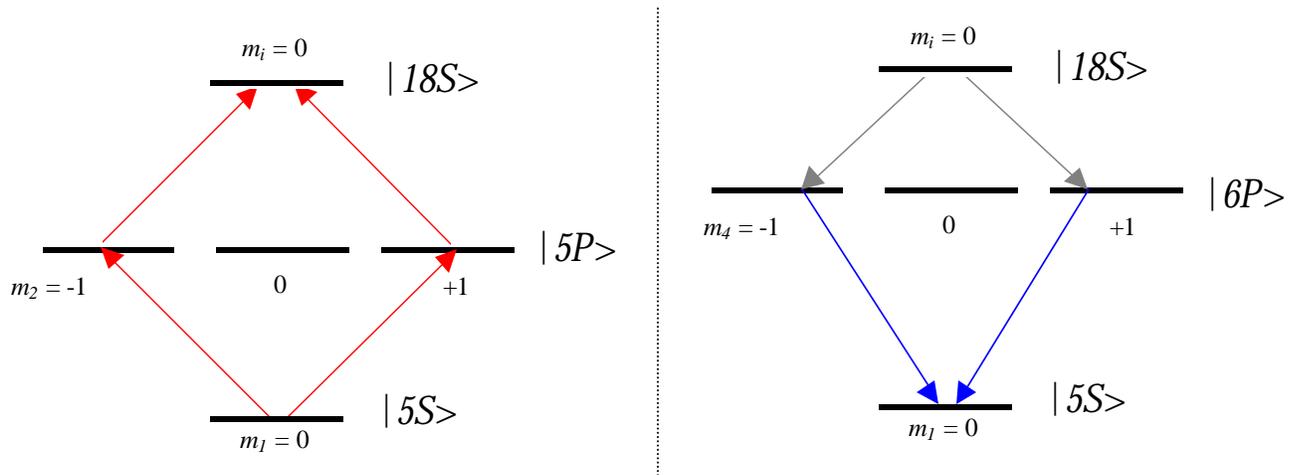


Figura 2.18 – Esquema da contribuição do estado de Rydberg 18S no processo de geração do sinal de MQO, mostrando à esquerda os subníveis envolvidos nos processos de excitação, e à direita os subníveis dos processos de emissão.

Considerando a dependência da fase entre os caminhos quânticos que envolvem o estado 18S com as polarizações dos feixes incidentes, obtemos que os elementos da suscetibilidade de terceira ordem satisfazem as seguintes relações:

$$c_{.xxx} = c_{.xyy} \quad , \quad (2.35)$$

$$c_{.yyx} = c_{.yxy} = 0 \quad , \quad (2.36)$$

onde a equação (2.35) indica que neste caso a absorção de dois fótons é independente da polarização do laser de corante, enquanto que (2.36) reflete o fato de que, quando os dois

fótons do laser de corante estão polarizados ortogonalmente, a amplitude de probabilidade para o processo de absorção de dois fótons cancela-se identicamente.

Usando estes resultados nas equações (2.4) e (2.5), obtemos, para a linha 18S do espectro de mistura de quatro ondas, que as suscetibilidades efetivas são dadas por:

$$\mathbf{c}_x = \mathbf{c}_{xxxx} \cdot (\cos^2 \mathbf{q} + \sin^2 \mathbf{q}) = \mathbf{c}_{xxxx} \quad , \quad (2.37)$$

$$\mathbf{c}_y = \mathbf{c}_{yyxx} \cdot \cos \mathbf{q} \sin \mathbf{q} = 0 \quad . \quad (2.38)$$

Portanto, em ambas as direções, a suscetibilidade efetiva é independente do ângulo θ entre as polarizações incidentes.

Se o estado de Rydberg 16D for considerado o estado intermediário, o somatório sobre os subníveis m_l terá agora seis rotas indistinguíveis esquematizadas na Fig. 2.19, para os processos de excitação (à esquerda) e emissão (à direita).

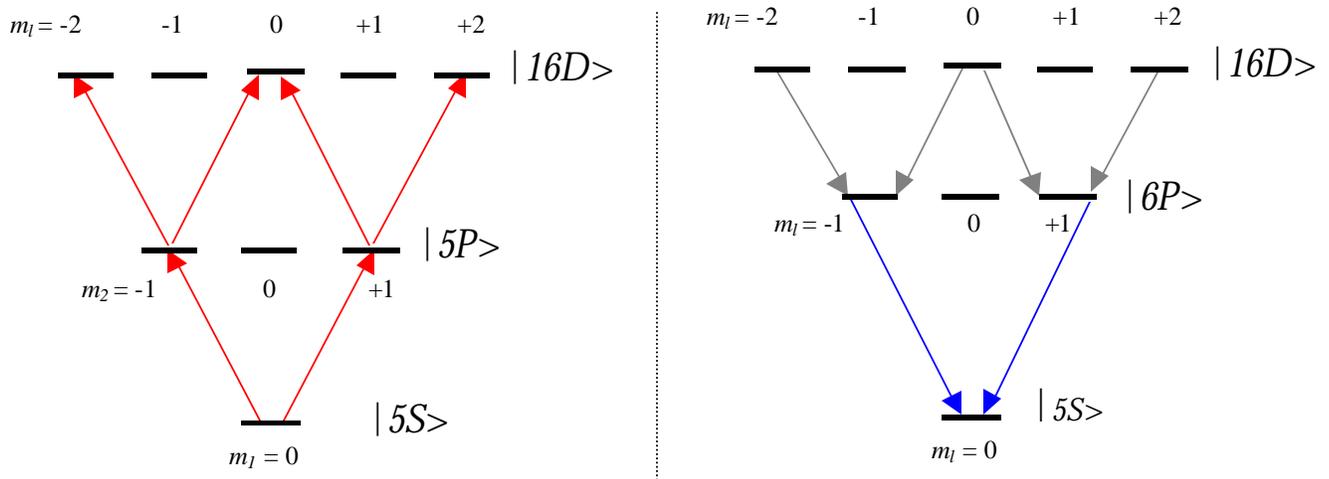


Figura 2.19 – Esquema da contribuição do estado 16D para a geração do sinal de MQO, mostrando à esquerda os subníveis envolvidos nos processos de excitação, e à direita na emissão.

A soma sobre as seis rotas acessíveis ao sistema envolvendo os vários subníveis conduz à seguinte relação entre os elementos da suscetibilidade:

$$\frac{3}{4} \mathbf{c}_{xxxx} = -\frac{3}{2} \mathbf{c}_{xyy} = \mathbf{c}_{yyxx} = \mathbf{c}_{yyxy} \quad . \quad (2.39)$$

Estas relações só dependem do momento angular orbital dos níveis intermediários envolvidos e já foram obtidas anteriormente por Yuratich e Hanna [49], e Bethune [50] em outro contexto.

Usando estes resultados nas equações (2.4) e (2.5) obtemos, para a linha 16D do espectro de MQO, que as suscetibilidades efetivas podem ser escritas como:

$$\mathbf{c}_x = \mathbf{c}_{xxx} \cdot \left(\cos^2 \mathbf{q} - \frac{1}{2} \sin^2 \mathbf{q} \right) , \quad (2.40)$$

$$\mathbf{c}_y = 2 \cdot \mathbf{c}_{yyx} \cdot \cos \mathbf{q} \sin \mathbf{q} , \quad (2.41)$$

onde agora as suscetibilidades efetivas são dependentes do ângulo θ .

Finalmente, levando-se em conta os coeficientes de Clebsch-Gordan para os caminhos quânticos, chegamos nas seguintes expressões para as suscetibilidades efetivas:

$$\mathbf{c}_x \propto \frac{N}{\mathbf{e}_o \hbar^3 (\Delta_3 - i\mathbf{g}_{ab})} \cdot \left[\frac{\left(\frac{4}{45} \right) \cdot R \cdot P_2(\mathbf{q})}{(\Delta_1 - i\mathbf{g}_{ac})} + \frac{\left(\frac{1}{9} \right) \cdot P_0(\mathbf{q})}{(\Delta_1' - i\mathbf{g}_{ad})} \right] , \quad (2.42)$$

$$\mathbf{c}_y \propto \frac{N}{\mathbf{e}_o \hbar^3 (\Delta_3 - i\mathbf{g}_{ab})} \cdot \left[\frac{\left(\frac{2}{15} \right) \cdot R \cdot g(\mathbf{q})}{(\Delta_1 - i\mathbf{g}_{ac})} + \frac{0}{(\Delta_1' - i\mathbf{g}_{ad})} \right] , \quad (2.43)$$

onde o parâmetro R dá a relação entre os elementos de dipolo radiais:

$$R = \frac{\langle 6P|r|16D \rangle \langle 16D|r|5P \rangle}{\langle 6P|r|18S \rangle \langle 18S|r|5P \rangle} . \quad (2.44)$$

As funções que descrevem a dependência angular com o ângulo θ entre as polarizações incidentes são dadas pelos polinômios de Legendre de ordem $l = 0, 1$ e 2 :

$$P_0(\mathbf{q}) = 1 \quad , \quad P_1(\mathbf{q}) = \cos(\mathbf{q}) \quad , \quad P_2(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \cdot [3\cos^2(\mathbf{q}) - 1] \\ g(\mathbf{q}) = P_1(\mathbf{q}) \sqrt{1 - P_1^2(\mathbf{q})} = \cos(\mathbf{q}) \sin(\mathbf{q}) . \quad (2.45)$$

A ordem do polinômio na expressão da suscetibilidade efetiva da Eq. 2.42 coincide com o momento angular do estado de Rydberg envolvido. Para o termo que envolve a linha 16D, temos uma dependência com $P_2(\theta)$ ($l = 2$), enquanto para o termo da linha 18S, a dependência é com $P_0(\theta)$ ($l = 0$).

2.4 – Comparações entre Teoria e Experimento

Utilizaremos agora os cálculos obtidos na seção anterior para entender os resultados experimentais. Como veremos, a teoria desenvolvida nos permite explicar as características observadas do sinal de mistura de quatro ondas nas Figuras 2.15 (a)-(b). Para conectarmos as medidas com os cálculos teóricos, lembremos que na Fig.2.15(a) são apresentados espectros da MQO quando o sinal gerado tem polarização paralela ao feixe IR. Vamos chamar esta intensidade de $I_{//}$, uma vez que a direção do analisador P_3 é paralela à polarização do feixe IR. Chamemos então de I_{\perp} a intensidade do sinal gerado com polarização ortogonal ao feixe IR, conforme foi apresentado na Fig.2.15(b). Do modelo teórico anterior segue que as intensidades são proporcionais ao módulo ao quadrado das suscetibilidades efetivas:

$$I_{//} \propto |\mathbf{c}_x|^2 \propto \left| \frac{1}{\Delta_3 - i\mathbf{g}_{ab}} \right|^2 \left| \frac{\left(\frac{4}{45}\right) \cdot R \cdot P_2(\mathbf{q})}{\Delta_1 - i\mathbf{g}_{ac}} + \frac{\left(\frac{1}{9}\right) \cdot P_0(\mathbf{q})}{\Delta_1 - i\mathbf{g}_{ad}} \right|^2, \quad (2.46)$$

$$I_{\perp} \propto |\mathbf{c}_y|^2 \propto \left| \frac{1}{\Delta_3 - i\mathbf{g}_{ab}} \right|^2 \left| \frac{\left(\frac{2}{15}\right) \cdot R \cdot g(\mathbf{q})}{\Delta_1 - i\mathbf{g}_{ac}} + \frac{0}{\Delta_1 - i\mathbf{g}_{ad}} \right|^2. \quad (2.47)$$

Analisando o comportamento da linha 18S, verificamos que a intensidade $I_{//}$ [Fig.2.15(a)] é praticamente constante. Isto está de acordo com as previsões da Eq.(2.46), onde o termo ressonante com o nível 18S ($\mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{c} = 0$) varia com $|P_0(\theta)|^2$ e portanto é independente do ângulo θ . Neste caso, podemos identificar uma interferência construtiva no sinal gerado, quando os dois fótons absorvidos do laser de corante têm polarizações paralelas ao feixe IR. Para a intensidade I_{\perp} [Fig.2.15(b)], a linha 18S desaparece completamente para todos os ângulos, em acordo com a Eq.(2.47). Neste caso, temos uma interferência completamente destrutiva, quando os dois fótons do laser de corante têm polarizações ortogonais entre si, anulando a probabilidade de transição na absorção de dois fótons. Em ambos os casos, portanto, não observamos franjas de interferência para essa linha do rubídio. Um efeito de interferência semelhante ao observado na transição de dois fótons $5S \rightarrow 18S$ da Fig.2.15(b) foi medido por Stewart e Diebold na Ref. [51], os quais

detectaram o cancelamento da fluorescência na emissão $7S \rightarrow 5P$ em átomos de estrôncio, em decorrência de uma interferência destrutiva entre os caminhos quânticos envolvidos na absorção de dois fótons $5S \rightarrow 7S$, usando dois lasers de corante copropagantes, com polarizações perpendiculares entre si.

Para analisar a intensidade da linha 16D em função do ângulo θ , mostramos seus valores de pico na Fig.2.20, para polarizações paralelas $I_{//}$ em (a), e perpendiculares I_{\perp} em (b), ao feixe IR. Podemos observar franjas de interferência para ambas as direções analisadas. Em particular, observamos que a componente paralela [Fig.2.20(a)] desaparece para um ângulo crítico $\theta = \cos^{-1}(1/\sqrt{3}) \sim 55^\circ$, enquanto que para $\theta = 0^\circ$ o sinal é máximo. As linhas sólidas representam, respectivamente, os resultados teóricos (2.46) e (2.47) multiplicados por um único parâmetro de ajuste, um fator multiplicativo.

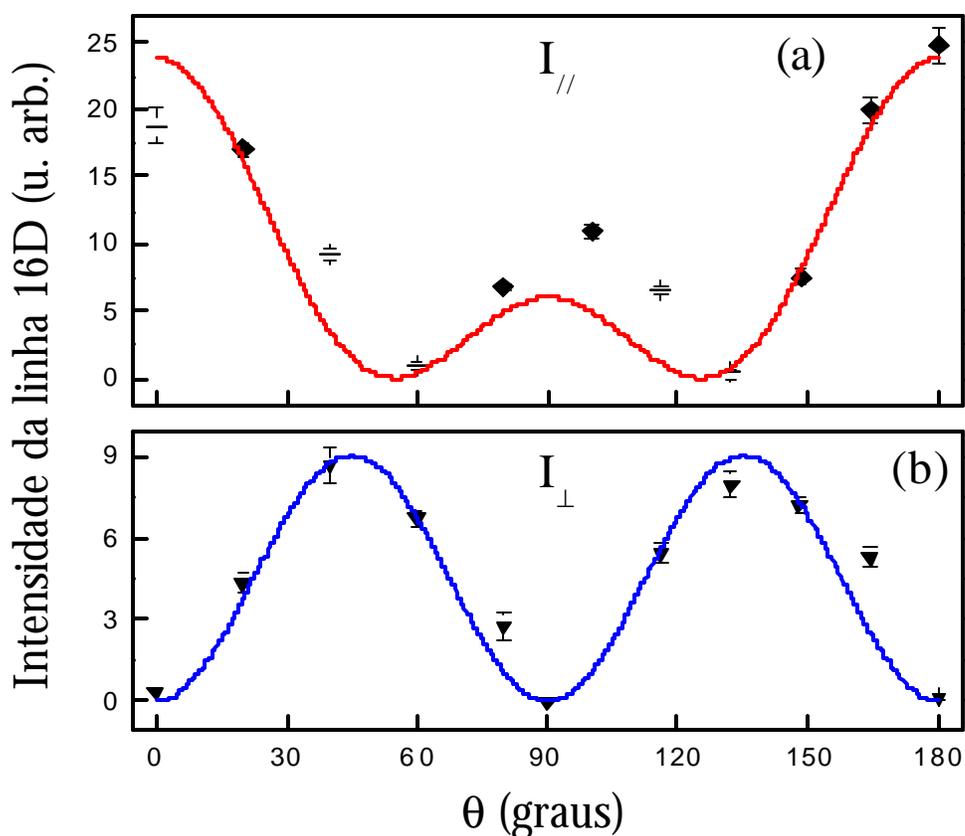


Figura 2.20 – Intensidade da linha 16D do sinal de MQO, em função do ângulo θ entre as polarizações incidentes. Franjas de interferência são observadas quando o sinal gerado tem polarização (a) paralela $I_{//}$ ou (b) perpendicular I_{\perp} , relativa à polarização do feixe IR.

A dependência da linha 16D com o parâmetro θ é diretamente determinada da teoria através das funções $|P_2(\mathbf{q})|^2$ e $|g(\mathbf{q})|^2$, para os sinais gerados com polarização paralela ($I_{//}$) e perpendicular (I_{\perp}) ao feixe IR, respectivamente. As franjas de interferência resultam do fato de que o estado 16D tem degenerescência maior do que um. Em outras palavras, existem múltiplos caminhos quânticos para acessar este nível intermediário, sendo que os coeficientes de Clebsch-Gordan para cada caminho quântico dependem da relação de polarização entre os feixes incidentes. Assim, o comportamento observado da dependência do sinal de MQO com a polarização dos feixes pode ser entendido como uma interferência entre os caminhos quânticos, envolvendo os vários subníveis atômicos m_l intermediários e as diferentes polarizações dos feixes existentes. Variando o ângulo entre as polarizações incidentes, podemos controlar continuamente a fase relativa entre os diferentes caminhos quânticos acessíveis ao sistema atômico e observar franjas de interferência em função de θ .

Devemos destacar que este resultado representa a informação nova sobre a dependência com a polarização do sinal de MQO, em relação aos trabalhos anteriores [35, 36], onde observamos uma interferência sobre o pico $6P_{3/2}$, em decorrência da contribuição de dois estados de Rydberg vizinhos. Agora, observamos um controle coerente sobre os caminhos quânticos envolvendo os próprios estados de Rydberg que participam da mistura de quatro ondas.

Para observarmos franjas de interferência, precisamos ter um controle sobre as fases entre as rotas que interferem. Em um interferômetro de Michelson, por exemplo, o deslocamento de fase é controlado através da variação do caminho óptico seguido pela luz. Já no interferômetro de Ramsey – Bordé [52], temos uma mudança na fase da função de onda de um feixe atômico, devido à evolução livre do pacote de onda, entre as regiões espaciais de incidência dos feixes de laser. Em geral nos trabalhos anteriores sobre efeitos de interferência [13, 16, 18, 20, 38, 39], a fase entre os caminhos quânticos é mudada através do comprimento de onda dos lasers incidentes. A contribuição nova deste nosso trabalho está no fato de que, observamos franjas de interferência para frequências fixas dos lasers incidentes, onde o controle da fase entre as amplitudes de probabilidade foi feito mudando-se o ângulo θ entre as polarizações dos lasers incidentes.

Analisando a equação (2.46), podemos verificar que a dependência do sinal de MQO com as polarizações dos lasers incidentes deve ser geral para outras linhas atômicas,

de acordo com os espectros apresentados na Fig. 2.16 para os estados 15D e 17S do rubídio. De fato, vemos na expressão teórica que quaisquer linhas D ou S de um átomo alcalino genérico, terão uma dependência angular da forma $|P_2(\theta)|^2$ e $|P_0(\theta)|^2$, respectivamente, independente do número quântico principal n do estado; desde que seja um estado ressonante por dois fótons e que contribua para o processo não linear de MQO.

Nos resultados teóricos da última seção, consideramos somente o momento angular orbital do átomo e suas projeções m_l . Quando levamos em conta a estrutura fina do átomo, passa a existir um número muito maior de caminhos quânticos acessíveis ao sistema, e os cálculos ficam muito mais complicados. Entretanto o resultado final sobre a dependência angular é o mesmo que em (2.46) e (2.47), a menos de um fator multiplicativo global nas expressões, devido à maior multiplicidade de subníveis degenerados da estrutura fina.

Observamos um acordo muito bom entre a teoria e o experimento para vários ângulos θ , com exceção de valores próximos de 90° para a componente $I_{//}$ com polarização paralela da Fig. 2.20(a). Não entendemos completamente a origem desta discrepância. Isto pode estar relacionado com uma absorção não linear no meio atômico, devido ao fato de que para esta linha, o cálculo da parte imaginária da suscetibilidade não linear prevê uma mudança de sinal negativo (absorção) para positivo (ganho), quando o ângulo θ varia de 0° para 90° , respectivamente.

Com base nos dados da Fig. 2.20, podemos definir o grau de polarização P_L , o qual pode nos dar uma medida do “contraste” do padrão de interferência. Este parâmetro pode ser obtido em função do ângulo θ , através da seguinte relação [53]:

$$P_L(\mathbf{q}) = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}} \quad . \quad (2.48)$$

Os valores experimentais de $P_L(\mathbf{q})$ para a linha 16D são exibidos na Fig. 2.21. A curva sólida é o resultado teórico, obtido usando as expressões analíticas (2.46) e (2.47) para $\Delta_1 = 0$, sem nenhum parâmetro de ajuste. Este resultado, para a linha 16D, mostra que é possível variar continuamente o grau de polarização do sinal de MQO entre $\pm 100\%$, equivalendo a um máximo “contraste” da interferência e um controle coerente muito eficiente do sinal não linear.

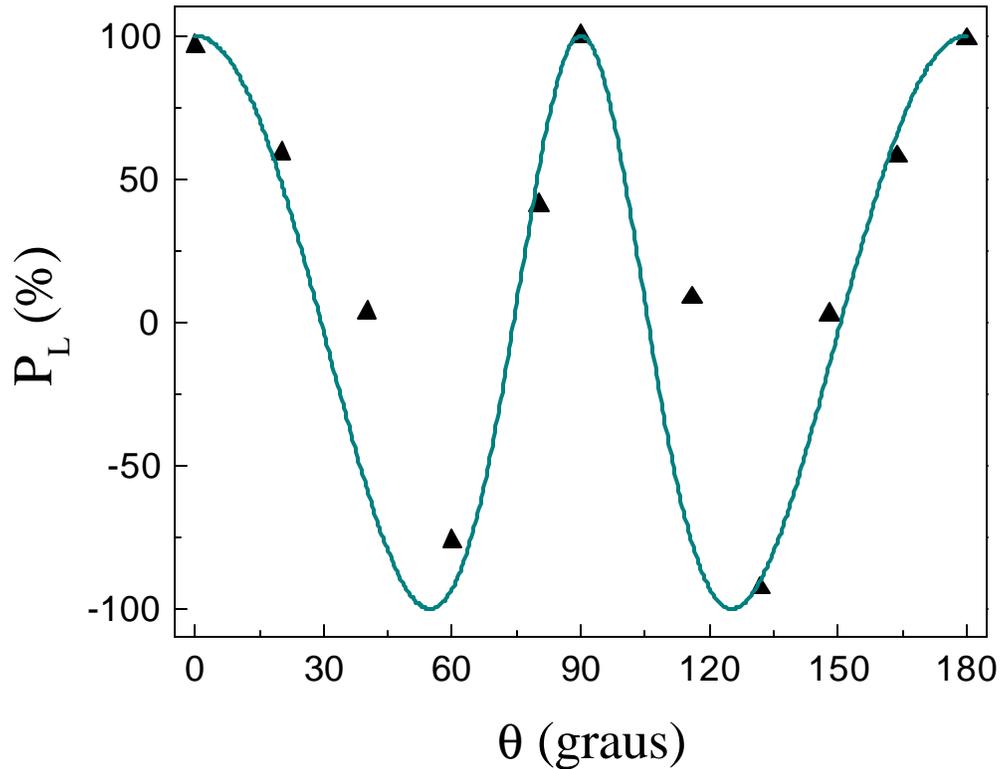


Figura 2.21 – Grau de polarização do sinal de MQO em função do ângulo θ , para a linha 16D do rubídio. A curva sólida é a teoria, sem nenhum parâmetro de ajuste.

Por último analisamos o comportamento da linha referente à ressonância com o nível $6P_{3/2}$ no espectro de MQO. Recordando os resultados obtidos anteriormente [35, 36], esta linha depende da contribuição conjunta da excitação envolvendo os estados de Rydberg. Dado que a intensidade do pico 16D apresenta variação com o ângulo θ , é útil estudar uma intensidade relativa para a linha $6P_{3/2}$, a qual leve em conta esta dependência.

Definimos a intensidade relativa I_r para a linha $6P_{3/2}$ como:

$$I_r = \frac{I_{6P}}{I_{16D} + I_{18S}}, \quad (2.49)$$

onde pesamos a intensidade da linha 6P pela soma das intensidades das linhas 18S e 16D do espectro.

Como a linha 18S vai a zero no espectro para a componente, I_{\perp} , com polarização perpendicular ao feixe IR, analisamos somente a componente I_{\parallel} do sinal de MQO. Os resultados experimentais são mostrados na Fig. 2.22.

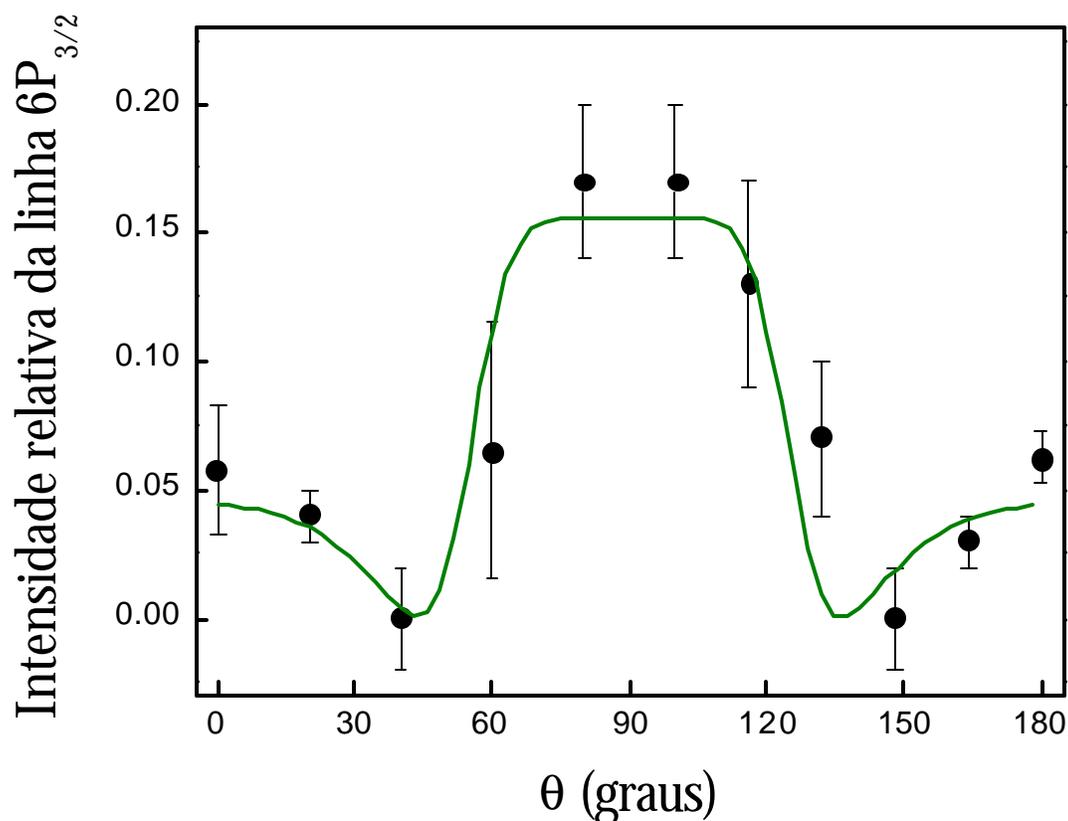


Figura 2.22 – Intensidade relativa da linha $6P_{3/2}$ do rubídio, em função do ângulo θ . As franjas de interferência são observadas quando o sinal gerado tem polarização paralela em relação ao feixe IR. A curva sólida é o ajuste teórico, com dois parâmetros livres.

A curva sólida corresponde ao resultado teórico da intensidade relativa para a linha $6P_{3/2}$, calculada no máximo de intensidade de cada linha, para diferentes valores de θ . Para compararmos o resultado teórico com os pontos experimentais, fizemos primeiro um ajuste da expressão (2.46) aos espectros de MQO mostrados na Fig. 2.15 (a). Alguns parâmetros físicos do sistema atômico precisaram ser determinados. A taxa de relaxação da coerência da mistura de quatro ondas, g_{lb} , determina a meia largura da linha atômica $6P_{3/2}$. Consideramos a taxa $g_{lb} = 0.7 \text{ cm}^{-1}$, uma vez que esta linha está limitada pela largura de linha do feixe IR.

Os parâmetros livres do ajuste foram as taxas de relaxação das coerências de dois fótons: \mathbf{g}_{ic} e \mathbf{g}_{id} , para os níveis de Rydberg. Os melhores parâmetros obtidos foram $\mathbf{g}_{ic} = 0,130 \pm 0,004 \text{ cm}^{-1}$ e $\mathbf{g}_{id} = 0,090 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$, em ótimo acordo com nosso resultado anterior [35]. Os erros estimados para as taxas de relaxação foram determinados pela minimização da variância, através do método dos mínimos quadrados.

O valor da razão entre os dipolos radiais (2.44) pode ser obtido por um cálculo numérico, usando um método que diagonaliza a matriz de energia [54]. Para os estados considerados aqui, obtivemos $R \cong 4,2$. Os dipolos radiais, para algumas transições do rubídio envolvendo estados de Rydberg, podem ser encontrados no Apêndice A.

No ajuste teórico, é preciso levar em conta a largura de linha finita do laser de corante para essas medidas, $\delta_1 \sim 0,65 \text{ cm}^{-1}$. O cálculo teórico do sinal de MQO é obtido da convolução entre a expressão analítica (2.46) e uma forma de linha Gaussiana $f(\mathbf{D}_l)$, medida para o espectro do laser de corante:

$$I_{//}(\tilde{\Delta}_1) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{//}(\Delta_1) \circ f(\Delta_1 - \tilde{\Delta}_1) d\Delta_1 \quad . \quad (2.50)$$

O resultado teórico é obtido então por integração numérica de (2.50). Para a linha 16D do espectro, por exemplo, temos que o resultado esperado é dado por:

$$I_{//}(\tilde{\Delta}_1 = 0) \propto \frac{1}{\mathbf{d}_1(\Delta_3^2 + \mathbf{g}_{ab}^2)} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp[(-2\Delta_1^2)/\mathbf{d}_1^2]}{(\Delta_1^2 + \mathbf{g}_{ac}^2)} d\Delta_1 \quad . \quad (2.51)$$

Uma vez que a largura do pico $6P_{3/2}$ é maior do que a largura de linha do laser de corante, $\mathbf{g}_{ib} > \mathbf{d}_l$, o denominador ressonante envolvendo esta linha foi posto para fora da integral acima. O termo de interferência em (2.46) não contribui para o valor de pico da intensidade das linhas envolvendo os estados de Rydberg. A integral em (2.51) é tabelada e envolve a função erro $\mathbf{F}(x)$ [55]:

$$\int_0^{\infty} \frac{\exp(-\mathbf{m}^2 \mathbf{w}^2)}{(\mathbf{g}^2 + \mathbf{w}^2)} d\mathbf{w} = \frac{\mathbf{P}}{2\mathbf{g}} \cdot \exp(x^2) \cdot [1 - \Phi(x)] \quad , \quad (2.52)$$

onde podemos identificar $x = \mathbf{gn} = \sqrt{2\mathbf{g}_{ac}} / \mathbf{d}_1$. Para o cálculo da intensidade da linha 18S do espectro de MQO, o resultado é análogo, só que agora fazemos $\Delta_1 = \alpha$.

Embora as taxas de relaxação das coerências de dois fótons sejam menores do que a largura de linha do laser de corante, elas foram basicamente determinadas no ajuste teórico pela relação de intensidade entre as linhas observadas nos espectros de MQO. Na equação (2.52) temos que o parâmetro x da função erro determina a relação entre a meia largura dos níveis de Rydberg e a largura do laser de corante. O ajuste teórico somente foi realizado para o sinal de MQO com $\theta = 90^\circ$, e os mesmos parâmetros são usados para todos os valores de θ na Fig.2.22.

Um bom acordo entre teoria e experimento é obtido. Podemos observar uma interferência construtiva na região próxima de $\theta = 90^\circ$ e uma interferência destrutiva para o ângulo $\theta = 43^\circ$. Este resultado vem complementar nossa análise anterior [35, 36] do efeito de interferência no sinal de MQO, quando somente tínhamos analisado os casos para $\theta = 0^\circ$ e 90° , além da situação em que o laser de corante era circularmente polarizado e portanto, não havia efeito de interferência sobre o sinal de MQO.

As condições necessárias para a ocorrência da máxima interferência destrutiva sobre a linha $6P_{3/2}$, para o ângulo crítico $\theta_c = 43^\circ$ na Fig. 2.22, podem ser obtidas a partir da expressão (2.27), no limite em que as taxas de relaxação são muito menores do que as dessintonias: $|\Delta_1| \gg \gamma_{ac}$, $|\Delta_1'| \gg \gamma_{ad}$, e na ressonância de três fótons dos lasers incidentes com este estado: $\Delta_3 = 0$. Nestes limites, a coerência responsável pela MQO anula-se, quando a seguinte relação de proporcionalidade entre as dessintonias e as meias frequências de Rabi é satisfeita:

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_1'} = -\frac{V_{ac}V_{cb}}{V_{ad}V_{db}} = -\frac{4}{5}P_2(\mathbf{q}_c) \quad , \quad (2.53)$$

onde o fator (4/5) vem dos coeficientes de Clebsh-Gordan específicos das transições atômicas envolvidas no processo não linear. Esta relação é bastante geral, e ocorre em todos os experimentos onde efeitos de interferência quântica estão presentes. Neste caso, a relação de polarização entre os campos incidentes é responsável por uma transparência de três fótons no sinal de mistura de quatro ondas, cancelando as amplitudes de probabilidade de acessar o nível $6P_{3/2}$ do rubídio.

2.5 – Conclusões

Neste capítulo apresentamos resultados conjuntos de experimento e teoria de um sinal não linear de mistura de quatro ondas (MQO) em vapor de rubídio, quando estados de Rydberg vizinhos participam como níveis ressonantes por dois fótons. Mostramos que é possível exercer um controle coerente sobre os caminhos quânticos envolvendo os estados de Rydberg, mudando a relação entre os vetores de polarização dos lasers incidentes.

Novos resultados são apresentados sobre a dependência do sinal não linear com as polarizações relativas dos lasers. Foram observados efeitos de interferência para as linhas 16D, 18S e $6P_{3/2}$ do átomo de rubídio. Para a linha 18S do espectro, somente uma interferência completamente destrutiva ou construtiva pode ser observada. Entretanto, para a linha 16D do espectro, a dependência do sinal gerado com as polarizações incidentes exhibe um conjunto de franjas de interferência, devido à existência de diferentes caminhos quânticos acessíveis ao sistema, relacionados às transições entre os diversos subníveis atômicos m_l intermediários. As amplitudes de probabilidade do processo não linear dependem das relações entre as polarizações dos lasers incidentes, de tal modo que é possível alterar as fases relativas entre as diferentes rotas acessíveis ao sistema. Controlamos a fase entre as amplitudes de probabilidade mudando o ângulo θ entre as polarizações dos lasers incidentes e medimos o grau de polarização do sinal de MQO.

Pre vemos as dependências angulares observadas para o sinal de mistura de quatro ondas, utilizando cálculos teóricos simples desenvolvidos com o formalismo da matriz densidade, os quais levam em conta as polarizações dos lasers incidentes. O fato dos estados envolvidos nas ressonâncias de dois fótons da MQO serem níveis de Rydberg muito próximos, foi de fundamental importância para a observação dos efeitos de interferência sobre o estado $6P_{3/2}$ do rubídio, porque o overlap desses níveis favoreceu a observação do sinal não linear. Para essa linha do espectro de MQO, também observamos franjas de interferência, as quais foram influenciadas pelas contribuições conjuntas dos estados de Rydberg 18S e 16D, afetando sua intensidade relativa.

CAPÍTULO 3 - EFEITOS ÓPTICOS COERENTES SOBRE AS POPULAÇÕES DE UM SISTEMA ATÔMICO

3.1 – Introdução

Nos últimos anos, o estudo de interferências quânticas sobre as populações de sistemas atômicos e moleculares tem mostrado a possibilidade do cancelamento da emissão espontânea [56-59]. Recentemente, Xia e colaboradores [19] observaram pela primeira vez o cancelamento da emissão espontânea em moléculas de Na_2 , com um esquema de quatro níveis de energia, sendo o efeito explicado através da interferência quântica entre dois caminhos indistinguíveis [60]. Também foram observados efeitos de interferência na ionização multifotônica em átomos alcalinos, em decorrência da existência de múltiplos caminhos quânticos de excitação que interferem entre si [16, 20, 53, 61].

Recentemente foram medidos efeitos coerentes no espectro de polarização em transições de dois fótons: $3S \rightarrow 5S$ em Na [62], e $5S \rightarrow 8S$ em Rb [63], em função das frequências e polarizações de dois lasers de excitação, de forma semelhante ao experimento de Bjorkholm e Liao [13], sobre interferência na absorção de dois fótons em sódio. Observando as fluorescências nas transições em cascata: $4P \rightarrow 3S$ em sódio, e $7P \rightarrow 5S$ em rubídio, uma interferência quântica destrutiva (construtiva) foi detectada, quando as polarizações dos lasers incidentes eram paralelas (perpendiculares) entre si. Uma vez que o sinal de fluorescência é proporcional à população do estado S mais excitado, é possível detectar o efeito de interferência olhando para a emissão espontânea do estado intermediário P, o qual é diretamente populado pelos níveis S mais excitado que participam da interferência. Na Ref. [64], esses experimentos são analisados com mais detalhes, do ponto de vista teórico, através de uma abordagem perturbativa em quarta ordem na potência dos campos incidentes, para calcular a distribuição de população de estados S de um átomo alcalino, no regime estacionário e em um processo de absorção de dois fótons.

Muitos trabalhos sobre efeitos coerentes no regime transiente foram publicados nas últimas décadas, sobre uma variedade de fenômenos de interferência. Por exemplo, sobre batimentos quânticos entre níveis hiperfinos do césio [65], ou sobre a observação de

oscilações de Rabi em átomos de Rydberg de rubídio em cavidades [66], realizados por Haroche e colaboradores. Recentemente foram observados batimentos quânticos em césio na Ref. [67]. Decaimentos livres de indução (free induction decay), em processos não lineares envolvendo dois fótons em átomos alcalinos ou moléculas, podem ser encontrados nas referências [68-72].

Apresentamos neste capítulo resultados teóricos sobre efeitos de interferência quântica na distribuição de população de um sistema atômico, especificamente um átomo de quatro níveis, excitado por um ou dois feixes de lasers, com diferentes frequências e polarizações, nos regimes estacionário e transiente.

Mostramos inicialmente a ocorrência de uma interferência quântica entre as amplitudes de probabilidade de excitação de um estado atômico de um sistema de quatro níveis, através de cálculos analíticos perturbativos da matriz densidade, no regime estacionário. Consideramos duas situações específicas: uma em que o sistema atômico foi tratado como aberto, e outra como fechado. A partir da população de um dos estados excitados do sistema aberto, obtivemos a visibilidade da interferência, e observamos efeitos de interferência semelhantes aos nossos trabalhos sobre a mistura de quatro ondas [35, 36, 40], uma vez que, dependendo do estado relativo de polarização entre os campos incidentes, temos interferências construtivas ou destrutivas no sistema físico. Analisamos o papel das taxas de relaxação sobre o padrão de interferência gerado, de forma análoga ao experimento da dupla fenda de Young. Incluímos de forma fenomenológica o acoplamento dos estados mais excitados de um sistema de quatro níveis fechado com os modos do vácuo nas equações da matriz densidade, e obtivemos que a expressão calculada para a população de um dos estados é afetada pela taxa total de emissão do par de níveis superiores, concordando com o resultado da Regra de Ouro de Fermi para processos de quarta ordem.

Calculamos a resposta transiente das populações de um sistema atômico na presença de um campo de excitação, obtendo-se diferentes frequências de oscilação em função dos parâmetros do laser incidente como dessintonias e frequências de Rabi das transições. Além das oscilações de Rabi de dois fótons, previmos o surgimento de oscilações das populações atômicas em diferentes frequências, através de cálculos analíticos semiclássicos da equação de Schrödinger dependente do tempo para as amplitudes de probabilidade de um sistema de três níveis. Estimamos a ordem de grandeza dos parâmetros físicos considerados nos cálculos, usando uma transição de dois fótons em átomos de rubídio.

3.2 – Efeitos coerentes estacionários

Analizamos a resposta estacionária das populações atômicas de um sistema físico semelhante ao que foi estudado no capítulo anterior para o átomo de rubídio, supondo que o sistema de quatro níveis pode ser aberto ou fechado, desde que outros níveis desacoplados com os lasers incidentes possam ou não contribuir para os cálculos.

Na Fig. 3.1 temos um sistema atômico com quatro níveis de energia, na presença de dois feixes de laser, $\vec{E}_1(\mathbf{w}_1)$ e $\vec{E}_2(\mathbf{w}_2)$.

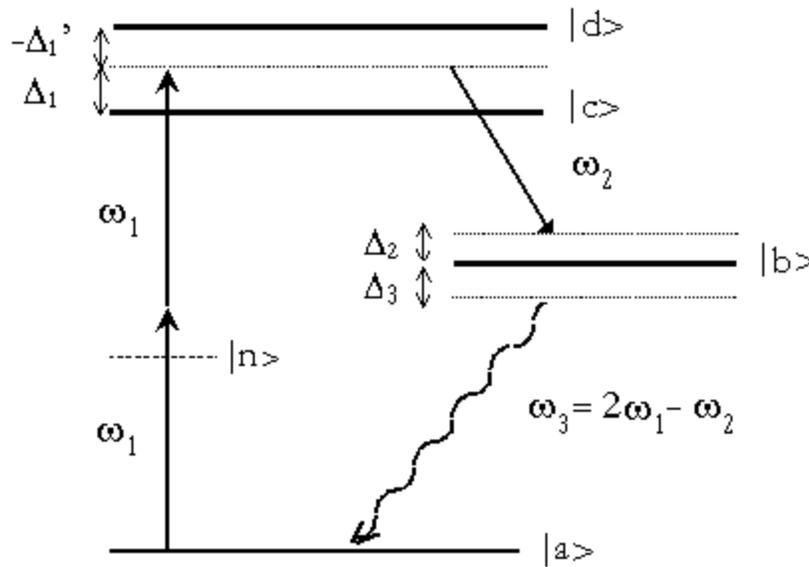


Figura 3.1 - Esquema de níveis de energia do sistema atômico considerado.

No esquema acima, os níveis $|a\rangle$ e $|i\rangle$ ($i = c, d$) acoplam-se por transições de dois fótons do primeiro campo, enquanto os níveis $|i\rangle$ e $|b\rangle$ estão conectados por transições de um fóton, induzidas pela presença do segundo campo. O operador Hamiltoniano do sistema atômico, na aproximação de dipolo elétrico, foi definido em (2.10), enquanto os acoplamentos dos estados atômicos com os lasers incidentes foram escritos em (2.11).

As dessintonias dos campos incidentes com os níveis atômicos foram definidas no capítulo 2, e são dadas por:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{D}_1 &= 2\mathbf{w}_1 - \mathbf{w}_{ac}, & \mathbf{D}_1 \hat{c} &= 2\mathbf{w}_1 - \mathbf{w}_{ad} = \mathbf{D}_1 - \mathbf{a} & , \\
 \mathbf{D}_2 &= \mathbf{w}_2 - \mathbf{w}_{cb}, & \mathbf{D}_2 \hat{c} &= \mathbf{w}_2 - \mathbf{w}_{db} = \mathbf{D}_1 \hat{c} - \mathbf{a} & , \\
 \mathbf{D}_3 &= \mathbf{w}_3 - \mathbf{w}_{ba} = \mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_2 & . & & (3.1)
 \end{aligned}$$

Considerando por exemplo, que não existam outros estados além dos quatro níveis esquematizados na Fig. 3.1, podemos relacionar as populações atômicas para um sistema fechado, como:

$$\mathbf{r}_{aa} + \mathbf{r}_{bb} + \mathbf{r}_{cc} + \mathbf{r}_{dd} = 1 \quad . \quad (3.2)$$

No entanto, para um sistema aberto, devemos considerar o escape das populações excitadas, por decaimento radioativo, para outros níveis do sistema completo. Neste caso, as populações atômicas para o sistema aberto relacionam-se por [64]:

$$\mathbf{r}_{aa} + \mathbf{r}_{bb} + (1+k) \cdot (\mathbf{r}_{cc} + \mathbf{r}_{dd}) = 1 \quad , \quad (3.3)$$

onde k descreve a população total dos estados não acoplados pelos campos incidentes.

Diferentemente do capítulo 2, onde calculamos a polarização não linear gerada no processo de mistura de quatro ondas, nosso objetivo nesta seção é obter a população do estado $|b\rangle$, na presença da interação com os lasers incidentes. Para obtermos populações nos estados excitados do sistema, é preciso ir a ordens superiores em potências dos campos incidentes nas equações da matriz densidade. Calculamos a população de $|b\rangle$ considerando o primeiro campo, $\vec{E}_1(\mathbf{w}_1)$, até 4ª ordem, enquanto o outro campo, $\vec{E}_2(\mathbf{w}_2)$, foi considerado até 2ª ordem de perturbação, o que permite obter populações nos estados excitados dependentes de ambos os campos incidentes.

As equações ópticas de Bloch podem ser escritas como:

$$\frac{\partial \mathbf{r}_{bb}^{(4,2)}}{\partial t} = \left[-\Gamma_b \mathbf{r}_{bb}^{(4,2)} + \mathbf{g}_c \cdot \mathbf{r}_{cc}^{(4,2)} + \mathbf{g}_d \cdot \mathbf{r}_{dd}^{(4,2)} + \mathbf{h}_{cd} \cdot (\mathbf{r}_{cd}^{(4,2)} + \mathbf{r}_{dc}^{(4,2)}) \right] + \left[i(\mathbf{r}_{bc}^{(4,1)} V_{cb} + \mathbf{r}_{bd}^{(4,1)} V_{db}) + c.c \right]$$

$$\frac{\partial \mathbf{r}_{dd}^{(4,2)}}{\partial t} = \left[-\Gamma_d \mathbf{r}_{dd}^{(4,2)} - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot (\mathbf{r}_{cd}^{(4,2)} + \mathbf{r}_{dc}^{(4,2)}) \right] + \left[i(\mathbf{r}_{da}^{(2,2)} V_{ad} + \mathbf{r}_{db}^{(4,1)} V_{bd}) + c.c \right]$$

$$\frac{\partial \mathbf{r}_{cc}^{(4,2)}}{\partial t} = \left[-\Gamma_c \mathbf{r}_{cc}^{(4,2)} - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot (\mathbf{r}_{cd}^{(4,2)} + \mathbf{r}_{dc}^{(4,2)}) \right] + \left[i(\mathbf{r}_{ca}^{(2,2)} V_{ac} + \mathbf{r}_{cb}^{(4,1)} V_{bc}) + c.c \right]$$

$$\frac{\partial \mathbf{r}_{bb}^{(4,0)}}{\partial t} = -\Gamma_b \mathbf{r}_{bb}^{(4,0)} + \mathbf{g}_c \cdot \mathbf{r}_{cc}^{(4,0)} + \mathbf{g}_d \cdot \mathbf{r}_{dd}^{(4,0)} + \mathbf{h}_{cd} \cdot (\mathbf{r}_{cd}^{(4,0)} + \mathbf{r}_{dc}^{(4,0)})$$

$$\frac{\partial \mathbf{r}_{dd}^{(4,0)}}{\partial t} = \left[-\Gamma_d \mathbf{r}_{dd}^{(4,0)} - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot (\mathbf{r}_{cd}^{(4,0)} + \mathbf{r}_{dc}^{(4,0)}) \right] + \left[i(\mathbf{r}_{da}^{(2,0)} V_{ad}) + c.c \right]$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathbf{r}_{cc}^{(4,0)}}{\partial t} &= \left[-\Gamma_c \mathbf{r}_{cc}^{(4,0)} - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot (\mathbf{r}_{cd}^{(4,0)} + \mathbf{r}_{dc}^{(4,0)}) \right] + \left[i(\mathbf{r}_{ca}^{(2,0)} V_{ac}) + c.c. \right] \\
\frac{\partial \mathbf{r}_{ac}^{(2,2)}}{\partial t} &= -(\mathbf{g}_{ac} + i\Delta_1) \mathbf{r}_{ac}^{(2,2)} + iV_{cb} \mathbf{r}_{ab}^{(2,1)} + iV_{ac} \cdot (\mathbf{r}_{aa}^{(0,2)} - \mathbf{r}_{cc}^{(0,2)}) - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot \mathbf{r}_{ad}^{(2,2)} \\
\frac{\partial \mathbf{r}_{ad}^{(2,2)}}{\partial t} &= -(\mathbf{g}_{ad} + i\Delta_1) \mathbf{r}_{ad}^{(2,2)} + iV_{db} \mathbf{r}_{ab}^{(2,1)} + iV_{ad} \cdot (\mathbf{r}_{aa}^{(0,2)} - \mathbf{r}_{dd}^{(0,2)}) - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot \mathbf{r}_{ac}^{(2,2)} \\
\frac{\partial \mathbf{r}_{ac}^{(2,0)}}{\partial t} &= -(\mathbf{g}_{ac} + i\Delta_1) \mathbf{r}_{ac}^{(2,2)} + iV_{ac} \cdot (\mathbf{r}_{aa}^{(0,0)} - \mathbf{r}_{cc}^{(0,0)}) - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot \mathbf{r}_{ad}^{(2,0)} \\
\frac{\partial \mathbf{r}_{ad}^{(2,0)}}{\partial t} &= -(\mathbf{g}_{ad} + i\Delta_1) \mathbf{r}_{ad}^{(2,2)} + iV_{ad} \cdot (\mathbf{r}_{aa}^{(0,0)} - \mathbf{r}_{dd}^{(0,0)}) - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot \mathbf{r}_{ac}^{(2,0)} \\
\frac{\partial \mathbf{r}_{cb}^{(4,1)}}{\partial t} &= -(\mathbf{g}_{cb} - i\Delta_2) \mathbf{r}_{cb}^{(4,1)} - iV_{ac} \mathbf{r}_{ab}^{(2,1)} + iV_{db} \mathbf{r}_{cd}^{(4,0)} + iV_{cb} (\mathbf{r}_{cc}^{(4,0)} - \mathbf{r}_{bb}^{(4,0)}) - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot \mathbf{r}_{db}^{(4,1)} \\
\frac{\partial \mathbf{r}_{db}^{(4,1)}}{\partial t} &= -(\mathbf{g}_{db} - i\Delta_2) \mathbf{r}_{db}^{(4,1)} - iV_{ad} \mathbf{r}_{ab}^{(2,1)} + iV_{cb} \mathbf{r}_{dc}^{(4,0)} + iV_{db} (\mathbf{r}_{dd}^{(4,0)} - \mathbf{r}_{bb}^{(4,0)}) - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot \mathbf{r}_{cb}^{(4,1)} \\
\frac{\partial \mathbf{r}_{cd}^{(4,n)}}{\partial t} &= -(\mathbf{g}_{cd} - i\mathbf{a}) \mathbf{r}_{cd}^{(4,n)} + iV_{ad} \mathbf{r}_{ca}^{(2,n)} - iV_{ac} \mathbf{r}_{ad}^{(2,n)} - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot (\mathbf{r}_{cc}^{(4,n)} + \mathbf{r}_{dd}^{(4,n)}), \quad (n = 0, 2) \quad , \quad (3.4)
\end{aligned}$$

onde Γ_i ($i = b, c, d$) representa a taxa total de decaimento dos estados excitados, enquanto γ_c e γ_d descrevem as taxas de emissão espontânea dos níveis $|c\rangle$ e $|d\rangle$ para o estado $|b\rangle$. Na ausência de colisões ou outras formas de alargamento das linhas atômicas, as taxas de relaxação das coerências são dadas por: $\gamma_{ij} = (1/2) \times (\Gamma_i + \Gamma_j)$ [47]. Utilizamos nas últimas equações a aproximação de onda girante, a qual é útil na simplificação dos cálculos analíticos através da eliminação de termos contra-girantes da matriz densidade.

Embora estejamos utilizando a aproximação semi-clássica para as equações de movimento da matriz densidade, consideramos de forma fenomenológica efeitos quânticos relacionados com a emissão espontânea e o acoplamento do átomo com alguns modos do vácuo. O parâmetro η_{cd} foi introduzido fenomenologicamente nas equações acima para descrever a coerência mútua induzida entre os níveis $|c\rangle$ e $|d\rangle$ em decorrência do acoplamento do átomo com o vácuo, ou seja, devido à emissão espontânea dos níveis mais excitados para um estado comum intermediário. O cancelamento da emissão espontânea de um sistema de quatro níveis foi analisado nas referências [56-59], usando-se a aproximação de Weisskopf – Wigner e considerando que um par de níveis excitados eram estados atômicos próximos em energia, sendo que o parâmetro η_{cd} foi definido nestas referências

como proporcional à média geométrica das taxas de decaimento dos estados excitados, em decorrência do acoplamento com um modo específico do vácuo, sendo dado por:

$$\mathbf{h}_{cd} = p \cdot \sqrt{\mathbf{g}_c \cdot \mathbf{g}_d} \quad ,$$

$$p = \frac{\bar{\mathbf{m}}_{cb} \cdot \bar{\mathbf{m}}_{db}}{|\bar{\mathbf{m}}_{cb} \parallel \bar{\mathbf{m}}_{db}|} \quad , \quad (3.5)$$

onde p descreve o alinhamento entre os momentos de dipolo dos estados excitados. A derivação do termo de coerência mútua e das taxas de relaxação surgem formalmente nas equações de movimento (3.4), quando o operador Hamiltoniano da emissão espontânea é incluído nos cálculos analíticos da equação de Liouville.

Desprezaremos inicialmente a contribuição do termo de vácuo, fazendo $\eta_{cd} = 0$, quando analisarmos um sistema atômico de quatro níveis aberto. Essa aproximação é justificada, uma vez que a emissão espontânea do par de níveis $|c\rangle$ e $|d\rangle$ para o nível comum $|b\rangle$ será desprezada na seção 3.2.1. Entretanto, quando considerarmos a situação em que o sistema de quatro níveis é fechado (seção 3.2.2), levaremos em conta a contribuição do termo de vácuo nas equações da matriz densidade.

No processo representado na Fig. 3.1, um sinal de mistura de quatro ondas é gerado na frequência $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$, sendo que consideramos o meio atômico opticamente fino, e desprezamos o efeito da absorção do campo gerado na mistura de quatro ondas, descrito pela suscetibilidade linear $\mathbf{c}^{(1)}(\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2)$, considerando que $V_{ab} = 0$, de forma semelhante ao capítulo 2. A contribuição deste termo nas equações da matriz densidade foi analisada em parte na Ref. [35].

3.2.1 – Sistema de quatro níveis aberto

Inicialmente, consideramos a situação em que o sistema atômico da Fig. 3.1 é aberto, e portanto a condição de normalização para as populações é dada por (3.3). Neste caso, a população dos estados mais excitados relaxa para outros níveis desacoplados com os lasers incidentes, mas não decaem para $|b\rangle$, sendo as taxas de relaxação para esse nível desprezadas: $\gamma_c = \gamma_d = 0 \rightarrow \eta_{cd} = 0$.

Determinamos a população do estado $|b\rangle$ do sistema aberto, através das soluções das equações de Bloch (3.4) no regime estacionário:

$$\tilde{A}_b \mathbf{r}_{bb}^{(4,2)} = 2 \cdot [V_{cb} \cdot \text{Im}(\mathbf{r}_{cb}^{(4,1)}) + V_{db} \cdot \text{Im}(\mathbf{r}_{db}^{(4,1)})] \quad , \quad (3.6)$$

$$\mathbf{r}_{cb}^{(4,1)} = \frac{1}{(\mathbf{g}_{cb} - i\Delta_2)} [-iV_{ac} \mathbf{r}_{ab}^{(2,1)} + iV_{db} \mathbf{r}_{cd}^{(4,0)} + iV_{cb} (\mathbf{r}_{cc}^{(4,0)} - \mathbf{r}_{bb}^{(4,0)})] \quad ,$$

$$\mathbf{r}_{db}^{(4,1)} = \frac{1}{(\mathbf{g}_{db} - i\Delta_2)} [-iV_{ad} \mathbf{r}_{ab}^{(2,1)} + iV_{cb} \mathbf{r}_{dc}^{(4,0)} + iV_{db} (\mathbf{r}_{dd}^{(4,0)} - \mathbf{r}_{bb}^{(4,0)})] \quad . \quad (3.7)$$

As expressões analíticas para a população dos estados mais excitados: $\mathbf{r}_{cc}^{(4,2)}$ e $\mathbf{r}_{dd}^{(4,2)}$, também podem ser calculadas, embora não sejam relevantes para a discussão do efeito de interferência quântica presente em $\mathbf{r}_{bb}^{(4,2)}$, conforme veremos adiante. As coerências $\mathbf{r}_{ab}^{(2,1)}$, $\mathbf{r}_{ac}^{(2,0)}$ e $\mathbf{r}_{ad}^{(2,0)}$, foram calculadas anteriormente e podem ser obtidas nas equações (2.26). A partir das coerências de dois fótons, $\mathbf{r}_{ai}^{(2,0)}$, chegamos às populações e à coerência entre os estados mais excitados do sistema, em quarta ordem do primeiro campo:

$$\tilde{A}_d \mathbf{r}_{dd}^{(4,0)} = 2 \cdot V_{ad} \cdot \text{Im}(\mathbf{r}_{ad}^{(2,0)}) = \tilde{A}_d \cdot \frac{|V_{ad}|^2}{(\Delta_1')^2 + \mathbf{g}_{ad}^2}$$

$$\tilde{A}_c \mathbf{r}_{cc}^{(4,0)} = 2 \cdot V_{ac} \cdot \text{Im}(\mathbf{r}_{ac}^{(2,0)}) = \tilde{A}_c \cdot \frac{|V_{ac}|^2}{\Delta_1^2 + \mathbf{g}_{ac}^2}$$

$$\mathbf{r}_{cd}^{(4,0)} = \frac{V_{ac} V_{ad}}{(\mathbf{g}_{cd} - i\mathbf{a})} \left[\left(\frac{1}{\mathbf{g}_{ac} - i\Delta_1} + \frac{1}{\mathbf{g}_{ad} + i\Delta_1'} \right) \right] \quad . \quad (3.8)$$

onde, uma vez que o sistema é considerado aberto e que $V_{ab} = 0$, temos no regime estacionário $\mathbf{r}_{bb}^{(4,0)} = 0$.

É importante notar o surgimento da coerência entre os estados $|c\rangle$ e $|d\rangle$ do sistema, a qual somente existe a partir da quarta ordem de perturbação no primeiro campo. Nesta ordem, os estados mais excitados acoplam-se através do estado comum, $|a\rangle$, nos processos

não lineares de emissão e absorção de dois fótons em seqüência: $|c\rangle \rightarrow |a\rangle \rightarrow |d\rangle$, ou $|d\rangle \rightarrow |a\rangle \rightarrow |c\rangle$. Esse acoplamento entre os estados mais excitados do sistema é de fundamental importância na distribuição de população dos estados excitados, pois as equações da matriz densidade acoplam-se, em quarta ordem de perturbação, em função da existência da coerência, $\mathbf{r}_{cd}^{(4,0)}$.

Resolvendo para a população do estado $|b\rangle$ do sistema, obtemos a seguinte solução:

$$\mathbf{r}_{bb}^{(4,2)} = \frac{|V_{ad}V_{db}|^2}{\mathbf{g}_{ab}^2} \cdot \left\{ \frac{[\Delta_1'^2 + \mathbf{g}_{ad}\mathbf{g}_{db}]}{[\Delta_1'^2 + \mathbf{g}_{ad}^2] \cdot [\Delta_1'^2 + \mathbf{g}_{db}^2]} + \frac{\Re^2[\Delta_1^2 + \mathbf{g}_{ac}\mathbf{g}_{cb}]}{[\Delta_1^2 + \mathbf{g}_{ac}^2] \cdot [\Delta_1^2 + \mathbf{g}_{cb}^2]} + \right. \\ \left. + \frac{\Re \cdot [\Delta_1\Delta_1' + \mathbf{g}_{ad}\mathbf{g}_{cb}]}{[\Delta_1'^2 + \mathbf{g}_{ad}^2] \cdot [\Delta_1^2 + \mathbf{g}_{cb}^2]} + \frac{\Re \cdot [\Delta_1\Delta_1' + \mathbf{g}_{ac}\mathbf{g}_{db}]}{[\Delta_1'^2 + \mathbf{g}_{db}^2] \cdot [\Delta_1^2 + \mathbf{g}_{ac}^2]} \right\}, \quad (3.9)$$

a qual constitui um dos resultados principais deste capítulo, uma vez que permite calcular a população atômica do estado $|b\rangle$, em função de vários parâmetros como: dessintonias dos lasers, taxas de relaxação e elementos de matriz da interação. Para a obtenção dessa equação, consideramos que os dois lasers incidentes estão ressonantes na transição por três fótons, do nível fundamental $|a\rangle$ para o estado $|b\rangle$, implicando em: $\mathbf{D}_3 = \mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_2 = 0 \leftrightarrow \mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_2$ e $\mathbf{D}_1 \hat{c} = \mathbf{D}_2 \hat{c}$. Isto significa que as frequências dos campos incidentes devem variar proporcionalmente, satisfazendo o vínculo: $2\mathbf{w}_1 - \mathbf{w}_2 = (\mathbf{w}_{ac} - \mathbf{w}_{cb}) = (\mathbf{w}_{ad} - \mathbf{w}_{db}) = \mathbf{w}_{ab}$. Definimos a razão entre os elementos de matriz da interação como:

$$\Re = \frac{V_{ac}V_{cb}}{V_{ad}V_{db}} \approx \frac{\mathbf{m}_{ac} \cdot \mathbf{m}_{cb}}{\mathbf{m}_{ad} \cdot \mathbf{m}_{db}}, \quad (3.10)$$

onde $|n\rangle$ representa o estado virtual intermediário na absorção de dois fótons da Fig. 3.1. O parâmetro acima é proporcional à relação entre os dipolos radiais em (2.44), embora na presente situação envolva a razão entre os momentos de dipolo totais, com parte radial e angular. Podemos relacionar (3.10) com o alinhamento p definido em (3.5). A relação em (3.10) é aproximada, uma vez que consideramos que as dessintonias de um fóton do primeiro campo com o nível intermediário $|n\rangle$ são iguais, para o acoplamento efetivo de dois fótons definido em (2.12): $\mathbf{w}_{nc} - \mathbf{w}_1 \approx \mathbf{w}_{nd} - \mathbf{w}_1$. Isso corresponde a considerar que, a

separação de energia entre os estados mais excitados do sistema é muito menor do que a energia de um fóton do primeiro laser.

Observamos na expressão analítica (3.9) que os dois primeiros termos representam as contribuições individuais dos estados $|c\rangle$ e $|d\rangle$ para a população de $|b\rangle$, enquanto os dois últimos são termos de interferência que relacionam as contribuições conjuntas destes dois estados. Esta expressão é muito semelhante ao nosso resultado teórico anterior para a intensidade da mistura de quatro ondas [35, 36, 40], no sentido em que uma interferência quântica pode levar ao cancelamento ou ao aumento das contribuições individuais dos estados de Rydberg, conforme veremos adiante.

Podemos observar a ocorrência de uma interferência quântica de três fótons no sistema atômico, na situação em que a expressão analítica (3.9) tende a zero e na ausência de relaxações ($|\Delta_1|, |\Delta_1'| \gg \gamma_{ij}$), o que resulta em uma relação de proporcionalidade entre as dessintonias e os elementos de matriz de interação

$$\Delta_1 \cdot (V_{ad}V_{db}) + \Delta_1' \cdot (V_{ac}V_{cb}) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\Delta_1}{\mathbf{a}} = \frac{\Re}{1 + \Re} \quad . \quad (3.11)$$

Esta equação corresponde à situação de ocorrência de interferência em sistemas atômicos e moleculares [56-60], e foi discutida no capítulo 2 onde mostramos um efeito de interferência sobre o estado atômico $6P_{3/2}$ do rubídio, através da coerência $\mathbf{r}_{ab}^{(2,1)}$. A expressão acima representa a condição necessária ao cancelamento da probabilidade de transição do estado $|b\rangle$, em virtude da interferência entre as rotas de excitação envolvendo os dois lasers incidentes, conforme veremos adiante.

Podemos estudar o comportamento da população $\mathbf{r}_{bb}^{(4,2)}$, em função das dessintonias dos lasers, das polarizações relativas entre os feixes e das taxas de relaxação das coerências ópticas. Para tanto, normalizamos os parâmetros físicos do sistema pela taxa total de relaxação das populações, considerando que $\Gamma_d = \Gamma_c = \Gamma$. Para estados de Rydberg, por exemplo, os tempos de vida são de microsegundos [73], o que resulta em taxas de relaxação em torno de alguns kHz, ou menores.

Na Fig. 3.2 temos a população (3.9) calculada em função da dessintonia de dois fótons normalizada pela separação de energia entre os estados mais excitados, (Δ_1/α) . A curva sólida representa o resultado excluindo os termos de interferência em (3.9), já a curva

tracejada corresponde à situação em que os dois feixes incidentes têm polarizações lineares paralelas. A curva pontilhada indica o caso em que as polarizações dos feixes são perpendiculares entre si. Os parâmetros usados na curva tracejada (polarizações paralelas), em unidades de Γ , foram: $V_{ac} = \Gamma$, $V_{ad} = V_{cb} = V_{db} = 0,5\Gamma$, $\alpha = 500\Gamma$, $\Gamma_b = 10\Gamma$, $\gamma_{ab} = 10\Gamma_b$, $\gamma_{ac} = \gamma_{ad} = (1/2)\Gamma$, $\gamma_{cb} = \gamma_{db} = 1/2(\Gamma_c + \Gamma_b) = 5,5\Gamma$. Usamos os mesmos parâmetros anteriores na curva pontilhada (polarizações ortogonais), com a exceção de que $V_{cb} = -\Gamma$, indicando uma mudança de sinal na meia frequência de Rabi do segundo campo, devido ao efeito de alinhamento dos elementos de dipolo atômicos, através da mudança dos coeficientes de Clebsch-Gordan. Neste caso, temos que $\hat{\mathbf{A}} = +2$ e -2 , para polarizações paralelas e perpendiculares, respectivamente. Os valores de pico da população atômica não estão mostrados, indicando simplesmente as ressonâncias de dois fótons do primeiro laser com os estados $|c\rangle$ ($\Delta_1/\alpha = 0$) e $|d\rangle$ ($\Delta_1/\alpha = 1$).

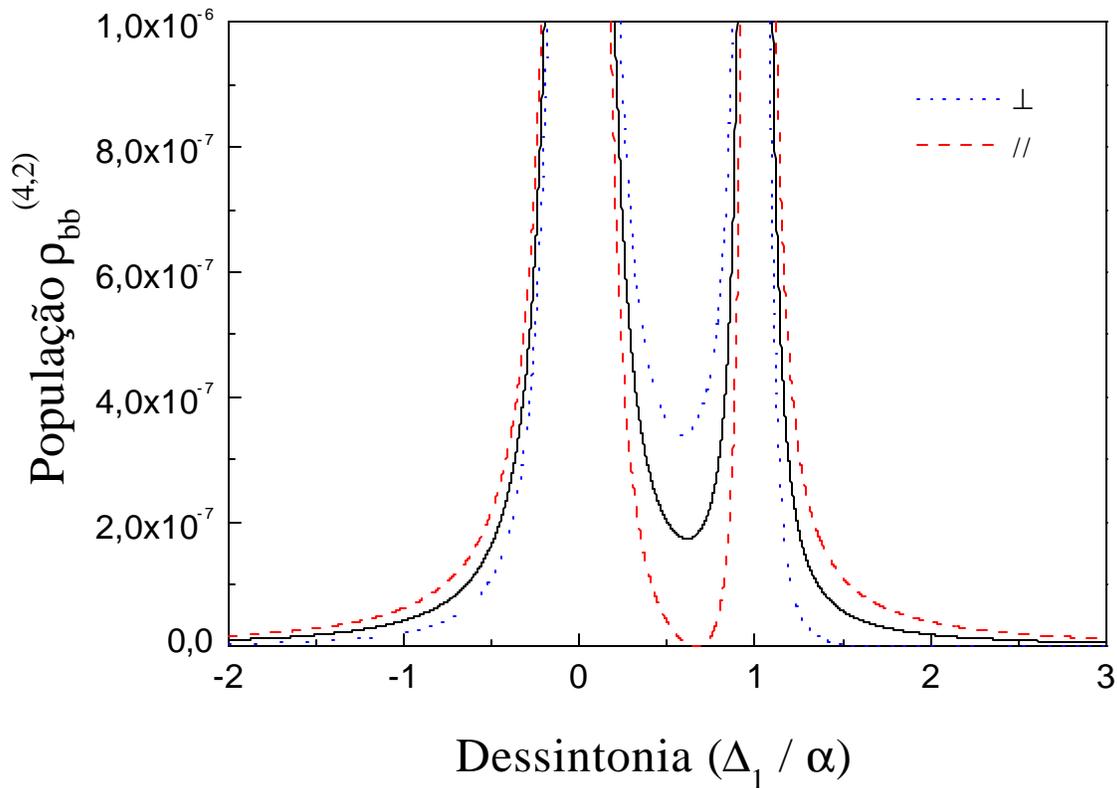


Figura 3.2 – População do estado $|b\rangle$, em função da dessintonia Δ_1 , normalizada pela separação de energia α . A curva pontilhada indica que as polarizações dos feixes são ortogonais, enquanto na curva tracejada as polarizações são paralelas. Na curva sólida, a expressão da população foi calculada sem os termos de interferência da Eq. (3.9).

A escolha dos parâmetros físicos correspondeu à situação de baixos campos: $|V_{ij}| \approx \Gamma \ll \mathbf{a}$, o que é condizente com a abordagem perturbativa realizada para a obtenção da Eq. (3.9). Podemos estimar valores experimentais para a intensidade requerida dos lasers, assumindo que $|V_{ac}| = \Gamma$ e $\Gamma = 2\gamma_{ac} \approx 2\pi \times 1\text{GHz}$, onde a taxa de relaxação γ_{ac} foi estimada nos experimentos descritos no capítulo anterior. Para uma dessintonia do primeiro laser com o nível virtual $|n\rangle$ em torno de $\Delta \approx 3.000 \text{ cm}^{-1}$, temos que o valor de pico para a intensidade do primeiro laser é $I_1(\omega_1) \approx 10^7 \text{ W/cm}^2$, o que é condizente com o valor experimental de intensidade do laser de corante utilizado no capítulo 2. Valores de intensidade superiores a esse podem ser obtidos com os lasers de corante pulsados, embora não devemos usar valores mais elevados para o elemento de matriz V_{ij} pois poderemos invalidar os cálculos perturbativos realizados nesta seção. Consideramos que o estado $|b\rangle$ tem um tempo de vida muito mais curto do que o par de níveis excitados, $|c\rangle$ e $|d\rangle$, o que é razoável quando esses níveis são estados de Rydberg de átomos alcalinos, por exemplo.

Comparando as curvas da Fig. 3.2, com e sem os termos de interferência, vemos claramente, que, para valores próximos de $(\Delta_1/\alpha) = 0,6$ temos uma interferência construtiva na configuração perpendicular dos campos, e destrutiva quando os lasers estão polarizados paralelos entre si. Este comportamento também pode ser visto da condição (3.11). Neste caso, para $\hat{\mathbf{A}} = 2$ (polarizações paralelas) obtemos $(\Delta_1/\alpha) = 2/3$, o que coincide com a posição no espectro em que a população atômica praticamente anula-se (curva tracejada). Para o caso das polarizações ortogonais, $\hat{\mathbf{A}} = -2$, um cancelamento da população (curva pontilhada) ocorre para: $(\Delta_1/\alpha) = 2$.

Recentemente, foram verificados efeitos de interferência quântica nas populações dos estados 5S em sódio [62] e 8S em rubídio [63], em experimentos envolvendo a absorção de dois fótons, $(\omega_1 + \omega_2)$, de dois lasers de corante contrapropagantes. As fluorescências em cascata na emissão $4P \rightarrow 3S$ em sódio, e $7P \rightarrow 5S$ em rubídio, mostraram uma interferência destrutiva ou construtiva, quando os lasers tinham polarizações paralelas ou perpendiculares entre si, respectivamente. O sinal de fluorescência medido é proporcional à população dos estados excitados, sendo possível detectar indiretamente o efeito de interferência, olhando para a emissão espontânea dos estados P. Se fizermos uma analogia entre nosso sistema físico com os experimentos realizados nas referências [62, 63], veremos grandes semelhanças. Por exemplo, podemos associar a transição de dois fótons do nosso sistema com a absorção do primeiro fóton ω_1

nestas referências, enquanto nosso segundo campo pode estar associado com a absorção do fóton ω_2 do segundo laser de corante. Podemos então identificar a interferência destrutiva (construtiva) sobre a população do nível $|b\rangle$, com a situação de diminuição (aumento) da fluorescência observada experimentalmente. Dessa analogia, os estados de Rydberg ressonantes por dois fótons dos nossos cálculos são equivalentes aos níveis $P_{1/2}$ e $P_{3/2}$ dos átomos alcalinos, quase ressonantes com o fóton ω_1 do primeiro laser de corante, nos experimentos citados acima. Em comparação aos experimentos do capítulo 2, sobre a MQO para o estado 18S do rubídio (Fig. 2.15), vemos que ocorre exatamente o inverso, pois na situação de polarizações paralelas dos dois fótons absorvidos do laser de corante [Fig. 2.15 (a)], a interferência sobre a linha 18S é construtiva, enquanto para dois fótons com polarizações ortogonais [Fig. 2.15 (b)], a interferência é destrutiva. Essa diferença ocorre devido a uma mudança de sinal na dessintonia do primeiro laser de corante, com as linhas $P_{1/2}$ e $P_{3/2}$ dos átomos alcalinos nos experimentos, sendo a dessintonia deste laser positiva para o estado $P_{1/2}$ e negativa para o $P_{3/2}$, o que não ocorre com nossas medidas do capítulo 2, em relação ao estado intermediário $|n\rangle$.

É interessante analisar a dependência da expressão (3.9) com as taxas de relaxação do sistema. Se considerarmos que $\gamma_{ac} = \gamma_{ad}$ e $\gamma_{cb} = \gamma_{db}$, então a equação (3.9) torna-se invariante por permutações aos pares: $\gamma_{ac} \leftrightarrow \gamma_{cb}$. Esse resultado evidencia o fato de que as taxas γ_{ac} e γ_{cb} desempenham papéis equivalentes na solução analítica e representam os efeitos destrutivos das relaxações, introduzidas fenomenologicamente no sistema. Podemos visualizar melhor a interferência destrutiva usando uma escala logarítmica, como apresentado na Fig. 3.3. Os parâmetros usados no cálculo da curva pontilhada foram os mesmos da Fig. 3.2, enquanto que para a curva sólida, a única diferença foi que consideramos $\mathbf{g}_d = \mathbf{g}_c = 5,5\Gamma$. As polarizações dos campos incidentes foram consideradas paralelas entre si ($\hat{\mathbf{A}} = 2$). Vemos que a população atômica do nível $|b\rangle$ é mínima na posição do espectro correspondente à condição (3.11): $\Delta_1/\alpha = 2/3$, para $\mathbf{g}_c = (1/2)\Gamma$ (curva pontilhada). Entretanto, com o aumento da relaxação na curva sólida, observamos um alargamento da franja de interferência e diminuição de seu máximo valor destrutivo. Observando os valores de pico de $\mathbf{r}_{bb}^{(4,2)}$ nas ressonâncias de dois fótons ($\Delta_1 = 0, \alpha$), vemos que próximo de 1% da população atômica encontra-se no estado intermediário $|b\rangle$, o que inviabiliza a possibilidade experimental de detecção desses efeitos de interferência.

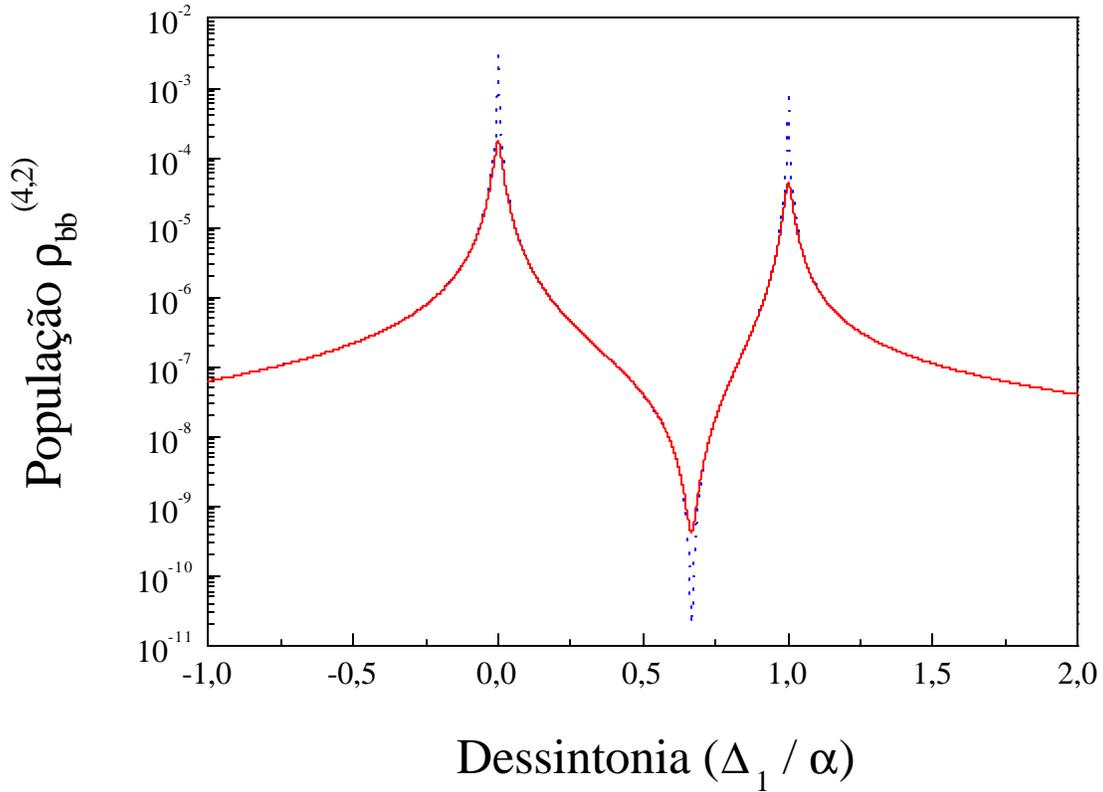


Figura 3.3 – População atômica em função de Δ_1/α , para duas taxas de relaxação $\gamma_{ac} = 0,5\Gamma$ (curva pontilhada), e $\gamma_{ac} = 5,5\Gamma$ (curva sólida), para polarizações paralelas incidentes.

O papel das taxas de relaxações \mathbf{g}_i e \mathbf{g}_b ($i = c, d$) sobre o efeito de interferência na população $\mathbf{r}_{bb}^{(4,2)}$ pode ser melhor entendido ao tomarmos o limite em que a soma dos termos de interferência em (3.9) tende a zero. Considerando que $\gamma_{ac} = \gamma_{ad}$ e $\gamma_{cb} = \gamma_{db}$, então encontramos uma relação entre as relaxações, a separação de energia α , e razão entre os acoplamentos

$$\mathbf{g}_{ac} \cdot \mathbf{g}_{cb} = \frac{\mathfrak{K} \cdot \mathbf{a}^2}{(1 + \mathfrak{K})^2}, \quad (3.12)$$

a qual se reduz ao caso simples $\gamma_{ac} \rightarrow \alpha/2$, quando $\gamma_{cb} = \gamma_{ac}$ e $\hat{\mathbf{A}} = 1$. Essa condição estabelece que, no limite em que as taxas de relaxação tendem para a meia separação entre os estados mais excitados, e portanto, na condição de máximas taxas de relaxação, temos um cancelamento da interferência entre as amplitudes de probabilidade de excitação do

estado $|b\rangle$, as quais são equiprováveis quando $\hat{\mathbf{A}} = 1$. Para o sistema de quatro níveis analisado, se as larguras dos estados excitados excederem a separação de energia α , destruímos a interferência entre os caminhos quânticos pois agora não existem mais duas rotas acessíveis ao sistema.

Esse resultado guarda alguma semelhança com o experimento da dupla fenda de Young, se identificarmos g_i e α como a largura e a separação entre as fendas, respectivamente. O diâmetro das fendas não pode exceder a separação entre elas no experimento de Young, pois de outro modo, a visibilidade das franjas de interferência seria completamente destruída, uma vez que os dois caminhos ópticos acessíveis ao fóton desapareceriam e formariam uma única fenda. Na presente situação, a taxa de relaxação da coerência deve ser menor do que a diferença de frequência associada aos dois caminhos que levam à defasagem e à interferência entre as amplitudes de probabilidade.

Na Fig. 3.4 mostramos o valor esperado para a população $r_{bb}^{(4,2)}$, em função das taxas de relaxação: $\gamma_{ac} = \gamma_{ad} = \gamma_{cb} = \gamma_{db} = \gamma$, na situação específica de máxima interferência destrutiva, quando as amplitudes de probabilidade são equiprováveis ($\hat{\mathbf{A}} = 1$) e $(\Delta_1/\alpha) = 1/2$. Neste caso, a franja de máxima interferência destrutiva ocorre exatamente no centro do espectro, quando os dois estados excitados $|c\rangle$ e $|d\rangle$ contribuem igualmente para a população do nível $|b\rangle$. Isto indica que a população atômica tende a zero na ausência das relaxações, como resultado da interferência quântica destrutiva sobre o sistema. No entanto, aumentando-se as relaxações até o valor $(1/2)\alpha$, temos que os termos de interferência em (3.9) cancelam-se e a população de $|b\rangle$ torna-se máxima. Para taxas de relaxação maiores do que $(1/2)\alpha$, ocorre uma diminuição de valor para a população atômica, devido à diminuição dos dois primeiros termos da expressão (3.9), provocado pelo alargamento com as taxas. Vemos na Fig. 3.4 que o parâmetro importante para a defasagem entre as amplitudes de probabilidade é a razão (γ/α) , e não somente as taxas de relaxação individuais.

Os parâmetros físicos usados no cálculo da Fig. 3.4 foram os seguintes: $V_{ac} = V_{ad} = V_{cb} = V_{db} = 2\Gamma$, $\mathbf{a} = 500\Gamma$, $\Delta_1 = (1/2)\mathbf{a} = 250\Gamma$, $\gamma_{ac} = \gamma_{ad} = \gamma_{cb} = \gamma_{db} = \gamma = (1/2)\Gamma + \gamma_h$, $\Gamma_b = 10\Gamma$, $\gamma_{ab} = 5\Gamma$. Introduzimos uma variável adicional nas taxas de relaxação: γ_h , a qual fisicamente pode representar diferentes processos de alargamentos homogêneos sobre o meio atômico, como colisões, fotoionizações, dentre outros. Por exemplo, no caso das colisões com

mudança de fase das funções de onda dos estados envolvidos, teríamos que o alargamento poderia variar em função da pressão p a que está submetido o sistema atômico: $\gamma_h = \text{constante} \cdot p$, onde a constante de proporcionalidade envolve a temperatura da amostra e a seção de choque de colisão, para a transição atômica considerada [47].

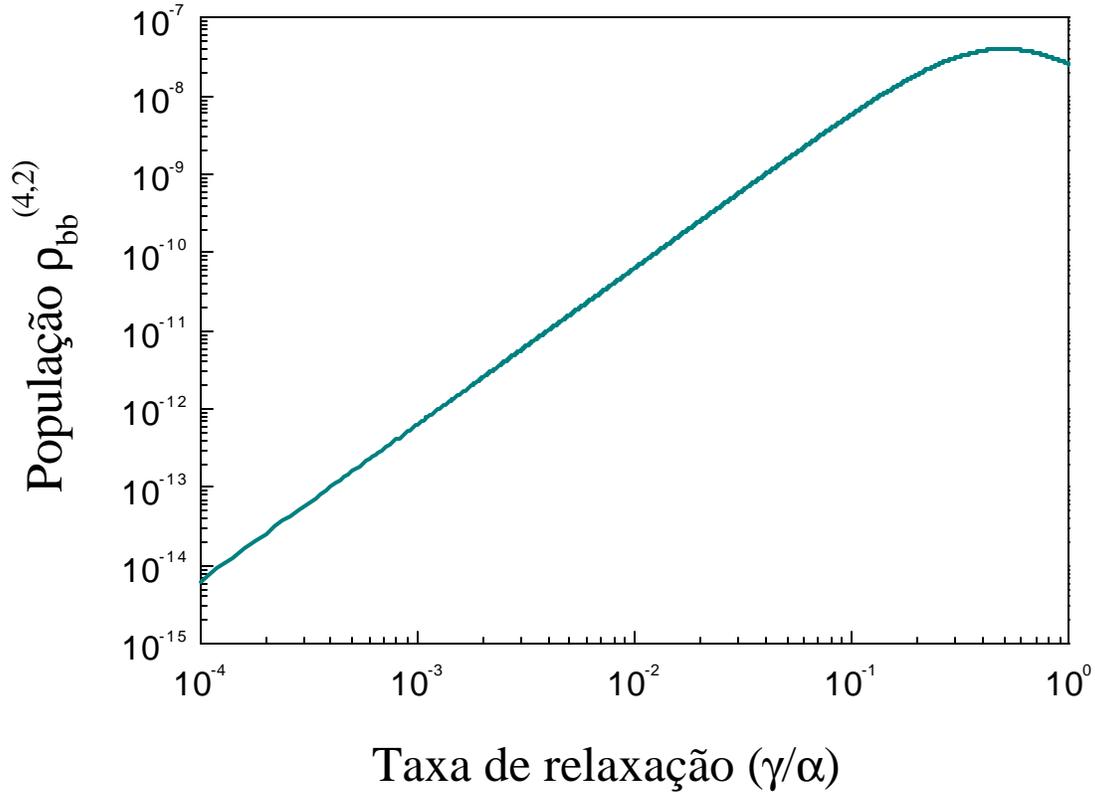


Figura 3.4 - População atômica em função das taxas de relaxação: $\gamma_{ad} = \gamma_{ac} = \gamma_{db} = \gamma_{db} = \gamma$, para $(\Delta_1/\alpha) = 1/2$, e amplitudes de probabilidade iguais ($\hat{\mathbf{A}}=1$).

O efeito da interferência quântica sobre as populações atômicas pode ser melhor entendido, olhando-se para um outro conjunto de vetores de base. Em particular, podemos fazer uma mudança de base dos vetores de estado do átomo de quatro níveis: $\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle, |d\rangle\}$, definindo uma transformação unitária entre os estados de Rydberg que diagonalize o subespaço $\{|c\rangle, |d\rangle\}$ do Hamiltoniano definido em (2.10), quando a condição de interferência (3.11) é satisfeita:

$$\begin{aligned}
|\pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (|d\rangle \mp |c\rangle) \quad , \\
\langle a|\hat{V}|-\rangle &= 0 \quad ; \quad \langle b|\hat{V}|+\rangle = 0 \quad , \quad (3.13)
\end{aligned}$$

onde o Hamiltoniano de interação é dado por:

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \hbar \sum_{i=c,d} V_{ai} |a\rangle\langle i| + c.c. \quad , \quad (3.14)$$

Vemos em (3.13) que os valores esperados do Hamiltoniano de interação anulam-se entre alguns auto-estados da nova base: $\{|a\rangle, |b\rangle, |+\rangle, |-\rangle\}$, e converte o sistema de quatro níveis em dois subsistemas de dois níveis desacoplados, para $\mathfrak{R} = 1$, quando $(\Delta_1/\alpha) = 1/2$ e na ausência das taxas de relaxação. Se inicialmente toda população do sistema encontra-se no estado fundamental $|a\rangle$, o nível $|b\rangle$ não é acessado pelos campos incidentes, pois o estado $|-\rangle$ não se acopla com $|a\rangle$, o qual somente conecta-se ao estado $|+\rangle$.

3.2.1.1 – Grau de polarização do sistema atômico

Outra maneira de visualizarmos efeitos ópticos coerentes sobre a população atômica do sistema, é calcularmos o grau de polarização linear, P_L , em função das frequências dos lasers incidentes. Podemos definir este parâmetro para a população do estado $|b\rangle$ como:

$$P_L = \frac{\mathbf{r}_{bb}^{(//)} - \mathbf{r}_{bb}^{(\perp)}}{\mathbf{r}_{bb}^{(//)} + \mathbf{r}_{bb}^{(\perp)}} \quad , \quad (3.15)$$

onde $\mathbf{r}_{bb}^{(//)}$ e $\mathbf{r}_{bb}^{(\perp)}$ representam a população do nível $|b\rangle$, quando os dois campos incidentes têm polarizações paralelas e perpendiculares entre si, respectivamente. Esta função pode ser usada para avaliar com grande precisão a razão entre elementos de dipolos atômicos [74], servindo também para visualizar o efeito da interferência sobre a população atômica analisada, em função das polarizações dos lasers incidentes. Calculamos o grau de polarização a partir da expressão (3.9), sendo que na Fig. 3.5 mostramos o P_L percentual,

em função da dessintonia de dois fótons normalizada, $(\mathbf{D}_l/\mathbf{a})$. Nas ressonâncias de dois fótons P_L é próximo de zero, para $\mathbf{D}_l = \mathbf{a}$, e vale + 60% quando $\mathbf{D}_l = 0$. Observamos um quase cancelamento de $\mathbf{r}_{bb}^{(l)}$ na posição de máxima interferência destrutiva: $(\Delta_1/\alpha) = 1/2$, quando $P_L \rightarrow -100\%$.

Os parâmetros físicos utilizados para o cálculo da curva da Fig. 3.5 foram: $\mathbf{g}_{db} = 5\Gamma$, $\mathbf{g}_{id} = \mathbf{g}_{ic} = 0,5\Gamma$, $\mathbf{g}_{lb} = \mathbf{g}_{cb} = 5,5\Gamma$, e $\alpha = 500\Gamma$. O valor exato dos elementos de matriz V_{ij} considerados não tem relevância para o cálculo do P_L , sendo importante somente a relação entre eles, através do parâmetro $\hat{\mathbf{A}}$ definido em (3.10). No caso das polarizações paralelas, consideramos que $V_{ad} = V_{ac} = V_{db} = V_{cb} \rightarrow \mathfrak{R} = 1$. Para o caso ortogonal das polarizações dos lasers incidentes, adotamos que $V_{ad} = V_{ac} = V_{db}$, $V_{cb} = -(1/2)V_{db} \rightarrow \mathfrak{R} = -1/2$. As mudanças no módulo e sinal do parâmetro \mathfrak{R} devem-se aos coeficientes de Clebsch-Gordan das transições, conforme veremos a seguir.

Nas referências [62-63], o P_L foi obtido experimentalmente em átomos alcalinos, através da fluorescência induzida por laser, e assumiu valores fixos quando os níveis intermediários, $P_{1/2}$ e $P_{3/2}$, estavam ressonantes com um dos lasers de corante utilizados nas transições de dois fótons: $P_L(\text{linha } D_1) = 0\%$, $P_L(\text{linha } D_2) = 60\%$. Estes valores específicos para o P_L dependem dos coeficientes de Clebsch-Gordan dos dipolos de transição, os quais apresentam uma variação de um fator (-1) para linha D_1 e $(+1/2)$ para linha D_2 , quando as polarizações dos lasers são ortogonais, em relação ao caso das polarizações paralelas incidentes. É interessante observar que na Fig. 3.5 o grau de polarização assumiu os mesmos valores medidos experimentalmente em [62-63], quando os estados mais excitados estavam ressonantes por dois fótons ($\mathbf{D}_l = 0$, \mathbf{a}). Essa coincidência ocorreu por causa da analogia que pode ser feita entre o nosso sistema de quatro níveis e os processos de absorção de dois fótons observados experimentalmente, sendo que as variações nos coeficientes de Clebsch-Gordan nos dois sistemas físicos considerados são semelhantes.

Analisamos também a dependência do grau de polarização com as relaxações. Considerando que: $\mathbf{g}_{id} = \mathbf{g}_{ic} = \mathbf{g}_{lb} = \mathbf{g}_{cb} = \mathbf{g}$, e para $\hat{\mathbf{A}} = 1$, $(\Delta_1/\alpha) = 1/2$, mostramos na Fig.3.6 o P_L em função das taxas de relaxação do sistema, \mathbf{g} . No limite em que as relaxações são muito pequenas ($\mathbf{g} \ll \alpha$), temos que $P_L \rightarrow -100\%$, enquanto que este parâmetro decresce em módulo com o aumento das relaxações. Esse resultado é análogo ao que foi discutido na Fig. 3.4, e evidencia o papel destrutivo das relaxações sobre as

propriedades de coerência do sistema atômico estudado. Na Ref. [60] Agarwal comenta a possibilidade da inibição do efeito de interferência na emissão espontânea de um par de estados excitados de um sistema de quatro níveis, em decorrência das relaxações do sistema, através por exemplo da adição de um gás *buffer* na amostra, com conseqüente alargamento das linhas espectrais.

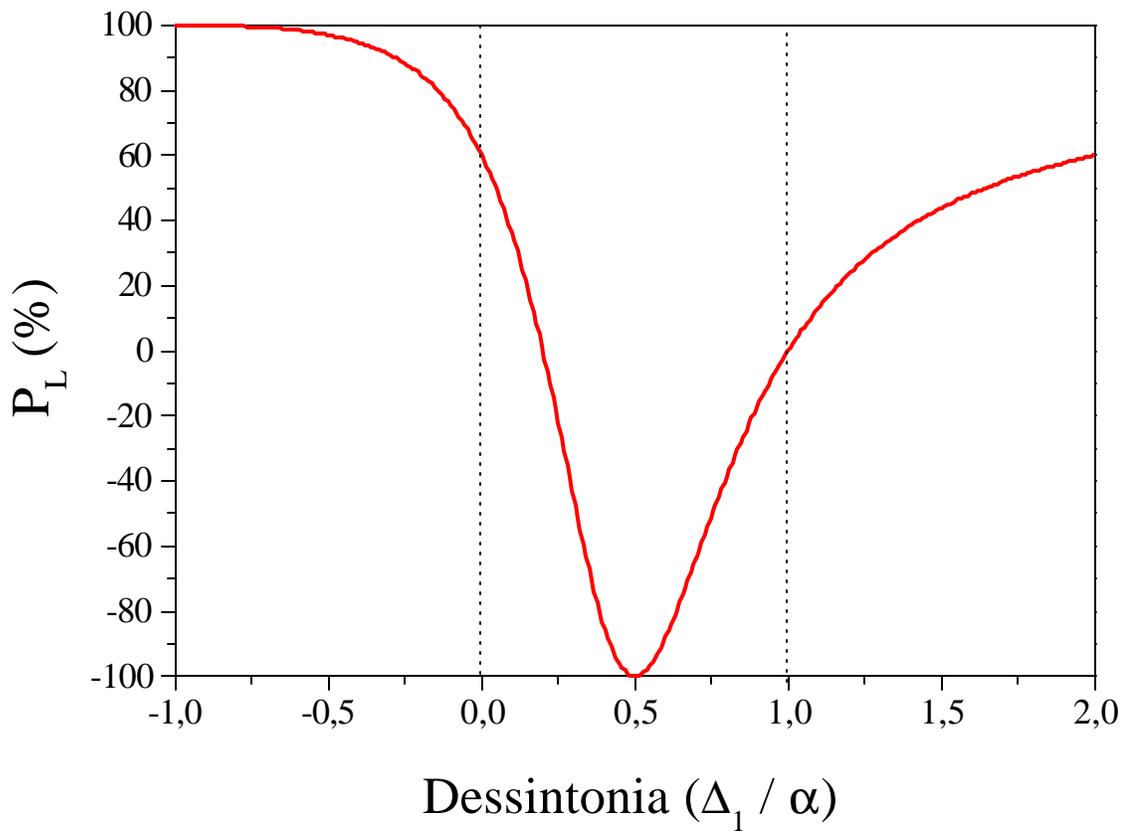


Figura 3.5 – Grau de polarização, P_L (%), em função da dessintonia de dois fótons, normalizadas pela separação de energia entre os estados excitados.

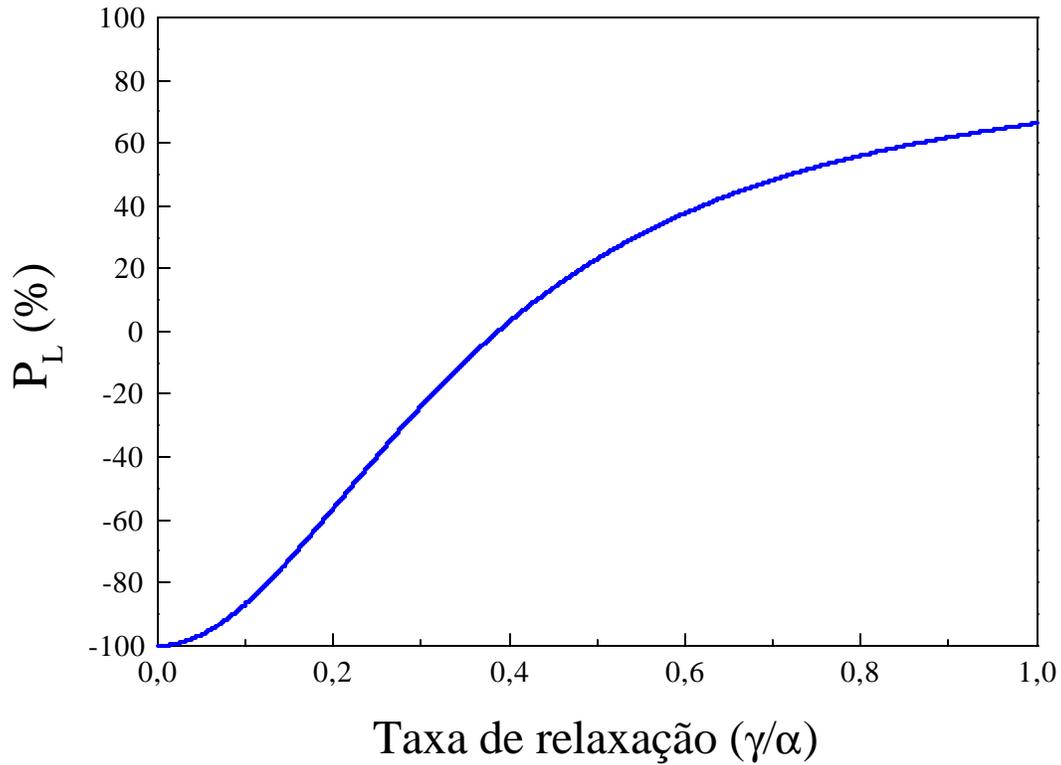


Figura 3.6 – Grau de polarização, P_L (%), em função das taxas de relaxação, $\gamma_{ad} = \gamma_{ac} = \gamma_{cb} = \gamma_{db} = \gamma$, normalizadas pela separação de energia entre os estados excitados.

3.2.2 – Sistema de quatro níveis fechado

Nesta situação, as populações dos quatro níveis de energia do sistema satisfazem à equação (3.2), implicando que os estados mais excitados do sistema decaem exclusivamente para o nível $|b\rangle$, isto é, quando as taxas totais de decaimento dos estados excitados coincidem com as taxas de emissão espontânea dos níveis mais excitados para o estado $|b\rangle$, $\Gamma_c = \gamma_c$, $\Gamma_d = \gamma_d$ nas equações de movimento (3.4). Relembrando que na seção anterior o nível $|b\rangle$ somente pôde ser populado pela emissão estimulada dos níveis de Rydberg, mediada pela presença do campo $\vec{E}_2(\mathbf{w}_2)$, no sistema fechado temos canais adicionais para popularem $|b\rangle$, em decorrência da emissão espontânea dos níveis $|c\rangle$ e $|d\rangle$.

As soluções das equações ópticas de Bloch fornecerão as populações atômicas no regime estacionário, levando-se em conta, neste caso, que os estados $|c\rangle$ e $|d\rangle$ são

acoplados pelo parâmetro definido em (3.5), em decorrência da inclusão fenomenológica do acoplamento do átomo com os modos do vácuo:

$$\begin{aligned}
\Gamma_b \mathbf{r}_{bb}^{(4,2)} &= \left[\Gamma_c \cdot \mathbf{r}_{cc}^{(4,2)} + \Gamma_d \cdot \mathbf{r}_{dd}^{(4,2)} + \mathbf{h}_{cd} \cdot (\mathbf{r}_{cd}^{(4,2)} + \mathbf{r}_{dc}^{(4,2)}) \right] + \left[i (\mathbf{r}_{bc}^{(4,1)} V_{cb} + \mathbf{r}_{bd}^{(4,1)} V_{db}) + c.c \right] \\
\Gamma_d \mathbf{r}_{dd}^{(4,2)} &= -\frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot (\mathbf{r}_{cd}^{(4,2)} + \mathbf{r}_{dc}^{(4,2)}) + \left[i (\mathbf{r}_{da}^{(2,2)} V_{ad} + \mathbf{r}_{db}^{(4,1)} V_{bd}) + c.c \right] \\
\Gamma_c \mathbf{r}_{cc}^{(4,2)} &= -\frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot (\mathbf{r}_{cd}^{(4,2)} + \mathbf{r}_{dc}^{(4,2)}) + \left[i (\mathbf{r}_{ca}^{(2,2)} V_{ac} + \mathbf{r}_{cb}^{(4,1)} V_{bc}) + c.c \right] \\
\mathbf{r}_{ac}^{(2,2)} &= \frac{1}{(\mathbf{g}_{ac} + i\Delta_1)} \cdot \left[iV_{cb} \mathbf{r}_{ab}^{(2,1)} + iV_{ac} (\mathbf{r}_{aa}^{(0,2)} - \mathbf{r}_{cc}^{(0,2)}) - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot \mathbf{r}_{ad}^{(2,2)} \right] \\
\mathbf{r}_{ad}^{(2,2)} &= \frac{1}{(\mathbf{g}_{ad} + i\Delta_1)} \cdot \left[iV_{db} \mathbf{r}_{ab}^{(2,1)} + iV_{ad} (\mathbf{r}_{aa}^{(0,2)} - \mathbf{r}_{cc}^{(0,2)}) - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot \mathbf{r}_{ac}^{(2,2)} \right] \\
\mathbf{r}_{cb}^{(4,1)} &= \frac{1}{(\mathbf{g}_{cb} - i\Delta_2)} \cdot \left[-iV_{ac} \mathbf{r}_{ab}^{(2,1)} + iV_{db} \mathbf{r}_{cd}^{(4,0)} + iV_{cb} (\mathbf{r}_{cc}^{(4,0)} - \mathbf{r}_{bb}^{(4,0)}) - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot \mathbf{r}_{db}^{(4,1)} \right] \\
\mathbf{r}_{db}^{(4,1)} &= \frac{1}{(\mathbf{g}_{db} - i\Delta_2)} \cdot \left[-iV_{ad} \mathbf{r}_{ab}^{(2,1)} + iV_{cb} \mathbf{r}_{dc}^{(4,0)} + iV_{db} (\mathbf{r}_{dd}^{(4,0)} - \mathbf{r}_{bb}^{(4,0)}) - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot \mathbf{r}_{cb}^{(4,1)} \right] \\
\mathbf{r}_{cd}^{(4,2)} &= \frac{1}{(\mathbf{g}_{cd} - i\mathbf{a})} \cdot \left[iV_{ad} \mathbf{r}_{ca}^{(2,2)} - iV_{ac} \mathbf{r}_{ad}^{(2,2)} - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot (\mathbf{r}_{cc}^{(4,2)} + \mathbf{r}_{dd}^{(4,2)}) \right] , \tag{3.16}
\end{aligned}$$

onde devemos destacar novamente que o campo de vácuo foi introduzido nas equações semiclassicas da matriz densidade de forma fenomenológica.

De forma semelhante à seção anterior, resolvemos as equações da matriz densidade para encontrar $\mathbf{r}_{bb}^{(4,2)}$. Temos então um novo sistema de equações acopladas, com uma equação subsidiária (2.27) para a coerência da MQO, $\mathbf{r}_{ab}^{(2,1)}$:

$$\Gamma_b \cdot \mathbf{r}_{bb}^{(4,2)} = 2 \cdot \left[V_{ac} \cdot \text{Im}(\mathbf{r}_{ac}^{(2,2)}) + V_{ad} \cdot \text{Im}(\mathbf{r}_{ad}^{(2,2)}) \right]$$

$$\mathbf{r}_{ac}^{(2,2)} = \frac{1}{(\mathbf{g}_{ac} + i\Delta_1)} \cdot \left[iV_{cb} \mathbf{r}_{ab}^{(2,1)} + iV_{ac} - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot \mathbf{r}_{ad}^{(2,2)} \right]$$

$$\mathbf{r}_{ad}^{(2,2)} = \frac{1}{(\mathbf{g}_{ad} + i\Delta_1)} \cdot \left[iV_{db} \mathbf{r}_{ab}^{(2,1)} + iV_{ad} - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot \mathbf{r}_{ac}^{(2,2)} \right], \quad (3.17)$$

onde consideramos que em ordem zero no primeiro campo, somente existe população no estado fundamental do sistema: $\mathbf{r}_{ii}^{(0,0)} = \mathbf{r}_{ii}^{(0,2)} = \mathbf{d}_{ai}$.

Resolvendo as duas últimas equações em (3.17) para as coerências de dois fótons $\mathbf{r}_{ai}^{(2,2)}$ ($i = c, d$), podemos encontrar uma expressão analítica para a população atômica procurada. Consideramos algumas aproximações para simplificar: i) tomamos o limite de grandes dessintonias: $|\Delta_1|, |\Delta_1'| \gg \mathbf{g}_c, \mathbf{g}_d, \mathbf{h}_{cd}$. ii) mantivemos somente termos lineares envolvendo as relaxações dos estados mais excitados, desprezando termos quadráticos, ou em ordem superior: $\mathbf{g}_{ac}^2, \mathbf{g}_{ac} \cdot \mathbf{g}_{ad}, \mathbf{g}_{ad}^2, \mathbf{h}_{cd}^2, \dots \rightarrow 0$. Com essas aproximações, temos que:

$$\mathbf{r}_{bb}^{(4,2)} \approx \frac{2}{\Gamma_b} \cdot \left(\frac{V_{ac}^2 \cdot \mathbf{g}_{ac}}{\Delta_1^2} + \frac{V_{ad}^2 \cdot \mathbf{g}_{ad}}{\Delta_1'^2} + \frac{\mathbf{h}_{cd} \cdot V_{ac} V_{ad}}{\Delta_1 \cdot \Delta_1'} \right) + \frac{2|V_{ad} V_{db}|^2}{\Gamma_b \mathbf{g}_{ab}} \left(\frac{\Re^2}{\Delta_1^2} + \frac{1}{\Delta_1'^2} + \frac{2\Re}{\Delta_1 \cdot \Delta_1'} \right), \quad (3.18)$$

onde $\hat{\mathbf{A}}$ é a razão entre os acoplamentos, definida em (3.10). Novamente consideramos que os dois campos estão ressonantes na transição de três fótons, do nível fundamental $|a\rangle$ para o estado $|b\rangle$: $\Delta_3 = \Delta_1 - \Delta_2 = 0$.

Observando a expressão (3.18), vemos que a população atômica é constituída pela soma de duas parcelas. O segundo termo à direita corresponde à população de $|b\rangle$ para um sistema aberto, no limite em que as relaxações são desprezadas na equação (3.9) ($\mathbf{g}_{ai}, \mathbf{g}_b = 0$). Este termo apresenta um efeito de interferência quântica entre as rotas de excitação para o nível $|b\rangle$, envolvendo os dois lasers incidentes, e foi analisado em detalhe na seção anterior. A primeira parcela da expressão analítica envolve somente o primeiro campo, em quarta ordem, e representa o decaimento espontâneo do par de níveis mais excitados do sistema. Este termo corresponde às situações analisadas nas referências [56-60], onde também é possível identificar um efeito de interferência quântica, no espectro de emissão espontânea de um átomo de quatro níveis.

No Apêndice B, calculamos a taxa total de emissão do par de estados mais excitados do sistema, e mostramos que o primeiro termo da expressão analítica (3.18) coincide com a população atômica $\mathbf{r}_{bb}^{(4,0)}$, na presença unicamente do primeiro campo de excitação. Portanto, podemos reescrever a expressão (3.18) da seguinte forma:

$$\mathbf{r}_{bb}^{(4,2)} \rightarrow \mathbf{r}_{bb}^{(4,0)} + \frac{2\mathbf{g}_{ab}}{\Gamma_b} |\mathbf{r}_{ab}^{(2,1)}|^2, \quad (3.19)$$

onde estabelecemos com essa relação um vínculo entre o efeito de interferência quântica sobre a população do estado $|b\rangle$, e o processo de mistura de quatro ondas analisado no capítulo 2, e descrito teoricamente em termos da coerência da matriz densidade $\mathbf{r}_{ab}^{(2,1)}$. Esse fato concorda com os resultados discutidos na Fig. 3.2, em que uma interferência destrutiva (construtiva) ocorre no sistema atômico, para polarizações incidentes paralelas (perpendiculares) entre si, estando em acordo com as medidas experimentais realizadas no capítulo 2 para o estado $6P_{3/2}$ do rubídio (Fig. 2.22). A relação (3.19) é particularmente importante, pois estabelece que a interferência observada na MQO tem a mesma natureza da interferência quântica prevista teoricamente para a população do nível $|b\rangle$.

Podemos observar o cancelamento do termo de emissão espontânea, $\mathbf{r}_{bb}^{(4,0)}$, considerando a situação particular em que as amplitudes de probabilidade, envolvendo o primeiro campo, são equiprováveis, e os dipolos atômicos do par de níveis superiores estão alinhados ($p = +1$):

$$\begin{aligned} V_{ad} &= V_{ac} & , \\ \mathbf{m}_{cb} &= \mathbf{m}_{db} & , \\ \Delta'_1 &= -\Delta_1 & , \end{aligned} \quad (3.20)$$

onde consideramos o limite de grandes dessintonias de dois fótons: $|\Delta_1|, |\Delta'_1| \gg \mathbf{g}_{ai}$. O primeiro termo à direita em (3.19) pode atuar como um *background* na expressão da população atômica, podendo ser responsável pela eliminação do efeito de interferência quântica envolvendo os dois campos incidentes, sempre que a condição (3.11) for satisfeita, para parâmetros diferentes dos considerados em (3.20), o que faz com que o módulo ao

quadrado da coerência $\mathbf{r}_{ab}^{(2,1)}$ seja mínima. Nestas condições, a população atômica de $|b\rangle$ não mais se anula, e tende para $\mathbf{r}_{bb}^{(4,0)}$, em decorrência do decaimento espontâneo dos níveis de Rydberg. Este termo também pode ser obtido a partir da regra de ouro de Fermi para processos de quarta ordem, através do cálculo da taxa total de transição, por absorção de dois fótons, do estado fundamental $|a\rangle$ para o estado $|b\rangle$ do sistema, conforme mostramos no final da tese no Apêndice B.

Recentemente, Xia e colaboradores [19] observaram pela primeira vez, o cancelamento da emissão espontânea em dímeros de sódio (Na_2) com absorção de dois fótons, e na situação em que os momentos de dipolo entre os estados moleculares envolvidos na interferência eram paralelos entre si. Na Ref. [60] Agarwal deu uma interpretação física para esse experimento, em termos do cancelamento das amplitudes de probabilidade, devido a uma interferência quântica. As condições de cancelamento da população $\mathbf{r}_{bb}^{(4,0)}$ em (3.20) são completamente análogas às observadas experimentalmente em [19], e estabelecidas teoricamente em [60].

3.3 – *Efeitos transientes coerentes*

Consideramos nesta seção a evolução temporal das populações de um sistema atômico interagindo com um feixe de laser em transições de dois fótons. Analisamos especificamente o esquema apresentado na Fig. 3.7, considerando que os estados intermediários $|n\rangle$ não estão ressonantes por um fóton com o campo de excitação, e que o laser incidente somente estará ressonante por dois fótons com um dos níveis excitados de cada vez. A separação de energia entre esses estados é dada por $\hbar\mathbf{a}$. As frequências de Rabi das transições de dois fótons são representadas por: $2V_{ac}$ e $2V_{ad}$. O sistema atômico no qual os cálculos transientes serão conduzidos corresponde ao esquema de níveis apresentado na Fig. 3.1, na ausência do segundo campo $\vec{E}_2(\mathbf{w}_2)$, formando um sistema de três níveis acoplados a um intenso feixe de excitação, em uma configuração do tipo *V*. A abordagem adotada para a obtenção de soluções analíticas para as distribuições de população dos estados excitados, consiste em resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo, para as amplitudes de probabilidade do sistema atômico, na presença de um campo forte de excitação.

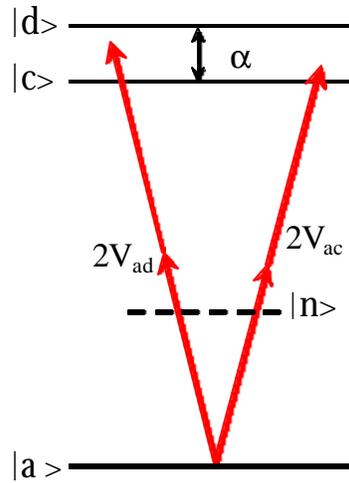


Fig.3.7 - Diagrama esquemático do sistema físico considerado para observação de efeitos transientes coerentes na população dos níveis atômicos.

O Hamiltoniano do sistema de níveis acoplados pelo laser de excitação, pode ser escrito, de maneira semelhante à equação (2.10), da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hbar \cdot \begin{pmatrix} 0 & V_{ac}(t) & V_{ad}(t) \\ V_{ca}(t) & \mathbf{w}_{ac} & 0 \\ V_{da}(t) & 0 & \mathbf{w}_{ad} \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

onde o nível $|a\rangle$ é o estado fundamental do sistema, os módulos das frequências de Bohr das transições por dois fótons são $\mathbf{w}_{aj} = |E_j - E_a|/\hbar$, sendo os autovalores do Hamiltoniano não perturbado dados por: E_j . Os elementos de matriz da interação foram definidos anteriormente, e são dados por:

$$V_{aj}(t) = \tilde{V}_{aj} \exp(2i\mathbf{w}_1 t), \quad ,$$

$$\tilde{V}_{aj} = \frac{\mathbf{e}_1^2}{4\hbar^2} \sum_n \frac{\mathbf{m}_{an} \mathbf{m}_{nj}}{\mathbf{w}_{an} - \mathbf{w}_1} \quad . \quad (3.22)$$

os quais são definidos como metade da frequência de Rabi das transições de dois fótons.

Nosso objetivo é calcular a dinâmica da população dos estados excitados do sistema V da Fig. 3.7, e identificar os efeitos transientes coerentes nesses estados. Consideramos que o sistema atômico está no estado $|a\rangle$ em $t = 0$, após o laser de excitação ter sido ligado

em um tempo anterior ($t = -$). Então em um instante de tempo posterior, t , teremos o átomo em uma superposição dos estados atômicos acoplados pelo laser, cuja função de onda é dada, na descrição de Schrödinger, por:

$$|\Psi(t)\rangle = c_a(t)|a\rangle + c_c(t)\exp(-i\mathbf{W}_{ac}t)|c\rangle + c_d(t)\exp(-i\mathbf{W}_{ad}t)|d\rangle \quad . \quad (3.23)$$

Podemos definir novas amplitudes de probabilidade [75], que tornam a evolução temporal da função de onda (3.23) mais simples de ser analisada:

$$C_a(t) = c_a(t)$$

$$C_c(t) = c_c(t)\exp(i\Delta_1 t)$$

$$C_d(t) = c_d(t)\exp(i\Delta'_1 t) \quad , \quad (3.24)$$

onde as dessintonias de dois fótons, Δ_1 e Δ'_1 , foram definidas em (3.1).

Alguns trabalhos foram publicados, nas últimas décadas, sobre efeitos transientes coerentes em sistemas de três níveis [76-83]. Dentre eles, destacamos as medidas recentes de oscilações de Rabi de dois fótons em um sistema molecular de três níveis [83]. Na Ref. [76], Cohen e Dalibard discutem a observação de períodos escuros na fluorescência induzida por laser, em um modelo de três níveis também do tipo V, e com um estado metaestável no sistema. Envolvendo transições de um fóton, os autores calculam as amplitudes de probabilidade dos estados atômicos perturbados por um laser de excitação. As equações de movimento que resolveremos adiante para o sistema atômico representado na Fig. 3.7 são semelhantes às equações da Ref. [76], embora as transições atômicas, em nosso caso, envolvam absorção de dois fótons.

Em termos das novas amplitudes de probabilidade (3.24), a equação de Schrödinger para os níveis atômicos acoplados pelo laser de excitação, pode ser escrita como:

$$\frac{d}{dt}C_a(t) = -i\tilde{V}_{ac} \cdot C_c(t) - i\tilde{V}_{ad} \cdot C_d(t) \quad ,$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}C_c(t) &= [i\Delta_1 - (\Gamma_c/2)] \cdot C_c(t) - i\tilde{V}_{ac} \cdot C_a(t) \quad , \\ \frac{d}{dt}C_d(t) &= [i\Delta_1 - (\Gamma_d/2)] \cdot C_d(t) - i\tilde{V}_{ad} \cdot C_a(t) \quad ,\end{aligned}\quad (3.25)$$

O sistema de equações acima pode ser resolvido, usando o método da transformada de Laplace, o qual nos permite calcular as populações atômicas do sistema V ($j = a, c, d$):

$$\mathbf{r}_{jj}(t) = |C_j(t)|^2 \quad , \quad (3.26)$$

Passando para o espaço transformada de Laplace, com as condições iniciais: $C_j(0) = \mathbf{d}_{aj}$, obtemos um sistema de equações algébricas:

$$\begin{aligned}C_a(s) &= \frac{1}{s} \cdot [1 - i\tilde{V}_{ac} \cdot C_c(s) - i\tilde{V}_{ad} \cdot C_d(s)] \quad , \\ C_c(s) &= \frac{-i\tilde{V}_{ac} \cdot C_a(s)}{s - i\Delta_1} \quad , \\ C_d(s) &= \frac{-i\tilde{V}_{ad} \cdot C_a(s)}{s - i\Delta_1} \quad ,\end{aligned}\quad (3.27)$$

onde usamos a propriedade da transformada de Laplace, \mathfrak{L} , da derivada de uma função analítica em (3.27): $\mathfrak{L}[dC_j(t)/dt] = s \cdot \mathfrak{L}[C_j(t)] - C_j(0) = s \cdot C_j(s) - \mathbf{d}_{aj}$, sendo que as condições iniciais usadas significam que o átomo encontra-se no estado fundamental no instante de tempo $t = 0$.

Resolvendo o sistema de equações algébricas (3.27), obtemos que:

$$\begin{aligned}C_a(s) &= \frac{(s - i\Delta_1) \cdot (s - i\Delta_1)}{D(s)} \quad , \\ C_c(s) &= \frac{-i\tilde{V}_{ac} \cdot (s - i\Delta_1)}{D(s)} \quad ,\end{aligned}$$

$$C_d(s) = \frac{-i\tilde{V}_{ad} \cdot (s - i\Delta_1)}{D(s)} \quad , \quad (3.28)$$

onde a função no denominador, $D(s)$, dá os pólos das amplitudes de probabilidade e define as frequências características de oscilação das populações atômicas. A forma analítica do denominador dos coeficientes de Laplace é dada por um polinômio complexo de grau três:

$$D(s) = s^3 - is^2 \cdot (\Delta_1 + \Delta'_1) + s \cdot [\tilde{V}_{ac}^2 + \tilde{V}_{ad}^2 - (\Delta_1 \cdot \Delta'_1)] - i \cdot (\tilde{V}_{ac}^2 \cdot \Delta'_1 + \tilde{V}_{ad}^2 \cdot \Delta_1) \quad . \quad (3.29)$$

Podemos simplificar as expressões analíticas dos coeficientes de Laplace (3.28), considerando que o termo em ordem zero do polinômio em (3.29) anula-se identicamente:

$$\tilde{V}_{ac}^2 \cdot \Delta'_1 + \tilde{V}_{ad}^2 \cdot \Delta_1 = 0 \quad . \quad (3.30)$$

Uma condição de vínculo semelhante a (3.30) foi considerada nas referências [56-60], em que o cancelamento da emissão espontânea de um par de níveis excitados de um átomo de quatro níveis foi analisado, devido a uma interferência quântica destrutiva nas amplitudes de probabilidade de acessar um nível menos excitado. A condição (3.30) simplifica a expressão do denominador ressonante $D(s)$, pois equivale a uma transformação que preserva o centro de massa dos dois níveis de Rydberg, embora restrinja os resultados obtidos às situações onde um vínculo entre acoplamento e dessintonia deve ser satisfeito.

Resolvemos então as equações de Laplace, impondo o vínculo (3.30), sendo que os pólos encontrados para as amplitudes de probabilidade são:

$$s_1 = 0 \quad ,$$

$$s_{2,3} = \frac{i}{2} \cdot (\Delta_m \pm \Omega) \quad . \quad (3.31)$$

Definimos dois novos parâmetros nos pólos dos coeficientes de Laplace, a dessintonia total entre o par de níveis excitados, \mathbf{D}_m , e a frequência de Rabi generalizada, \mathbf{W} para o sistema de três níveis:

$$\Delta_m \equiv \Delta_1 + \Delta'_1 = 2\Delta_1 - \mathbf{a} \quad , \quad (3.32)$$

$$\Omega \equiv \sqrt{4 \cdot (V_{ac}^2 + V_{ad}^2) + (\Delta_1 - \Delta'_1)^2} \quad , \quad (3.33)$$

sendo que, por simplicidade, omitimos a partir daqui o símbolo indicador das amplitudes lentas da meia frequência de Rabi: $\tilde{V}_{aj} \rightarrow V_{aj}$.

O primeiro pólo em (3.31) contribui com um termo dc para as populações atômicas, sendo responsável pela resposta estacionária do sistema a tempos longos após o laser de excitação ter sido ligado. Os outros dois pólos (s_2, s_3) são imaginários puros, e dão as frequências características de oscilação das populações atômicas. Uma vez achados os resíduos dos pólos e invertidos os coeficientes de Laplace (3.28), podemos encontrar as amplitudes de probabilidade para os estados excitados do sistema:

$$\begin{aligned} C_d(t) &= \frac{2V_{ad}}{\Omega} \cdot \exp(i\Delta_m t / 2) \cdot [C'_d(t) - i \cdot C''_d(t)] \quad , \\ C_c(t) &= \frac{2V_{ac}}{\Omega} \cdot \exp(i\Delta_m t / 2) \cdot [C'_c(t) - i \cdot C''_c(t)] \quad , \end{aligned} \quad (3.34)$$

onde para o nível mais excitado ($j = d$) temos por definição que:

$$\begin{aligned} C'_d(t) &= \frac{2 \cdot \Delta_1 \cdot \Omega}{(\Omega^2 - \Delta_m^2)} \cdot [\cos(\Omega t / 2) - \cos(\Delta_m t / 2)] \quad , \\ C''_d(t) &= \sin(\Omega t / 2) + \frac{2 \cdot \Delta_1}{(\Omega^2 - \Delta_m^2)} \cdot [\Delta_m \cdot \sin(\Omega t / 2) - \Omega \cdot \sin(\Delta_m t / 2)] \quad , \\ \mathbf{r}_{dd}(t) &= \frac{4V_{ad}^2}{\Omega^2} \cdot \left\{ [C'_d(t)]^2 + [C''_d(t)]^2 \right\} \quad . \end{aligned} \quad (3.35)$$

Enquanto que para o nível menos excitado ($j = c$) temos, por definição, que:

$$\begin{aligned} C'_c(t) &= \frac{2 \cdot \Delta_1 \cdot \Omega}{(\Omega^2 - \Delta_m^2)} \cdot [\cos(\Omega t / 2) - \cos(\Delta_m t / 2)] \quad , \\ C''_c(t) &= \sin(\Omega t / 2) + \frac{2 \cdot \Delta_1}{(\Omega^2 - \Delta_m^2)} \cdot [\Delta_m \cdot \sin(\Omega t / 2) - \Omega \cdot \sin(\Delta_m t / 2)] \quad , \\ \mathbf{r}_{cc}(t) &= \frac{4V_{ac}^2}{\Omega^2} \cdot \left\{ [C'_c(t)]^2 + [C''_c(t)]^2 \right\} \quad . \end{aligned} \quad (3.36)$$

A expressão analítica da população atômica do estado fundamental, $\mathbf{r}_{aa}(t)$, pode ser obtida a partir do coeficiente de Laplace (3.28), embora seja bem mais complicada do que as expressões (3.35) e (3.36). Entretanto, o cálculo desta população coincide com a relação de completude para as populações do sistema de três níveis fechado:

$$\mathbf{r}_{aa}(t) + \mathbf{r}_{cc}(t) + \mathbf{r}_{dd}(t) = 1 \quad , \quad (3.37)$$

sendo que, embora tenhamos desprezado a emissão espontânea dos estados excitados do sistema, o estado fundamental pode receber população dos níveis excitados, através da emissão de dois fótons em cascata: $|d\rangle, |c\rangle \rightarrow |n\rangle \rightarrow |a\rangle$.

Observando as expressões analíticas para a população dos estados excitados, vemos que a dinâmica do sistema atômico é governada pelas oscilações de Rabi de dois fótons, definidas pela frequência generalizada em (3.33). Se tomarmos o limite em que o sistema de três níveis tende para um sistema de dois níveis, quando uma das amplitudes de probabilidade tende a zero, por exemplo: $C_d(t) \rightarrow 0$, então a equação (3.36) prevê que:

$$C'_c(t) \rightarrow 0 \quad , \quad C''_c(t) \rightarrow \sin(\Omega t / 2) \quad ,$$

$$\mathbf{r}_{cc}(t) \rightarrow \frac{4V_{ac}^2}{\Omega^2} \cdot \sin^2(\Omega t / 2) \quad , \quad (3.38)$$

onde este limite assintótico é obtido das equações (3.35) e (3.36) quando $V_{ad} \rightarrow 0$. Para satisfazer o vínculo de validade das expressões analíticas encontradas (3.30), então é preciso que $\Delta_1 \rightarrow 0$. O resultado expresso em (3.38) é conhecido e representa o fenômeno das oscilações de Rabi de dois fótons, o qual foi recentemente observado por Linskens e colaboradores na Ref. [83], utilizando-se algumas linhas de um intenso laser de CO₂ em moléculas de SF₆.

Na Fig. 3.8 mostramos a dinâmica das populações do sistema V , na situação em que a meia frequência de Rabi, da transição de dois fótons envolvendo o nível mais excitado, é muito pequena: $V_{ad} \ll V_{ac}$ e, portanto, o sistema comporta-se como um átomo de dois níveis, de acordo com (3.38).

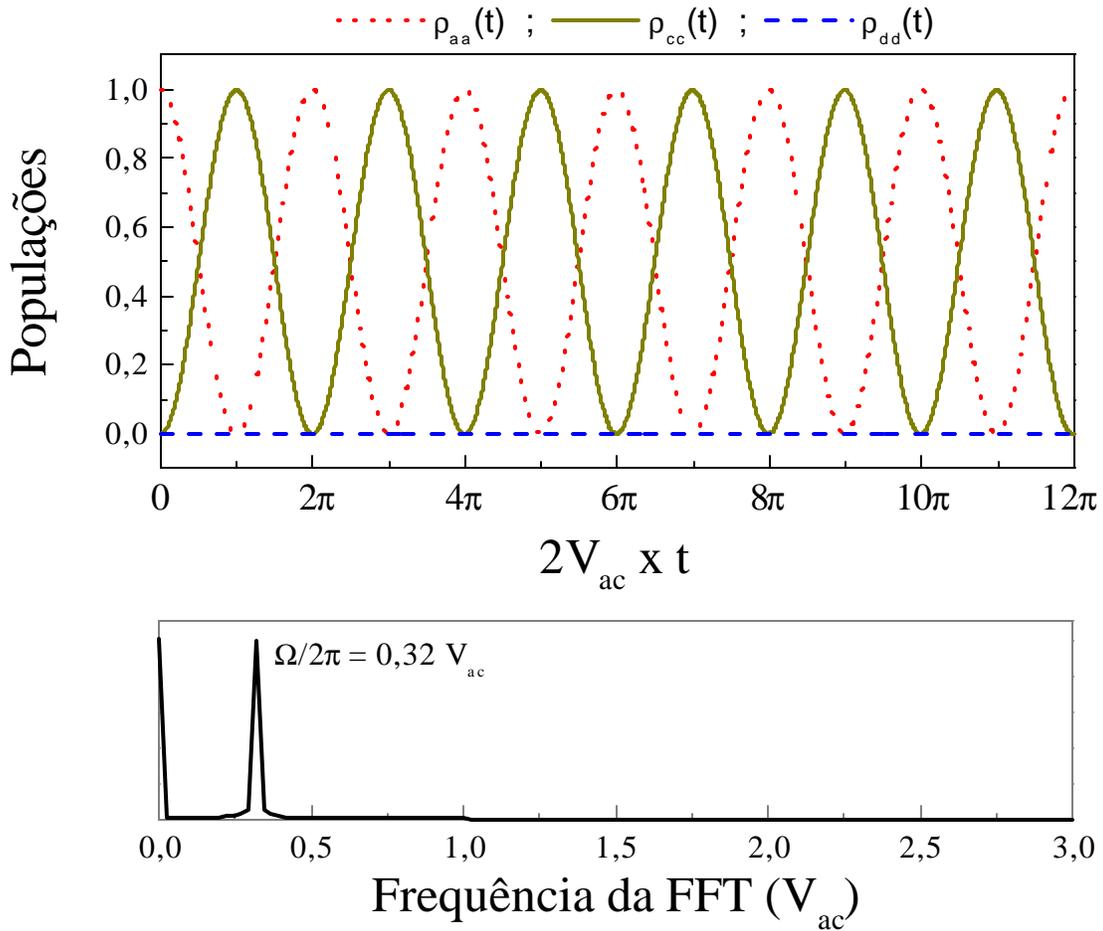


Fig.3.8 – Evolução temporal das populações atômicas, na situação em que o sistema comporta-se como um átomo de dois níveis, para $V_{ad} = 10^{-2} V_{ac}$, $\alpha = 10^{-1} V_{ac}$, $\Delta_1 = 0.099 V_{ac}$, $\Delta_1' = -9.999 \times 10^{-6} V_{ac}$, $\Omega \approx 2 V_{ac}$. Em detalhe no gráfico de baixo, vemos a transformada de Fourier da população dos estados $|a\rangle$ e $|c\rangle$, mostrando a frequência de Rabi generalizada.

A evolução temporal é expressa em unidades da fluência do campo de excitação ($2V_{ac}t$), enquanto as frequências são dadas em unidades de V_{ac} . No gráfico de baixo, vemos a transformada de Fourier (FFT – Fast Fourier Transform) das populações atômicas, mostrando a frequência de Rabi generalizada (3.33) do sistema. Os parâmetros usados nos cálculos foram: $V_{ad} = 10^{-2}V_{ac}$, $\alpha = 10^{-1}V_{ac}$, $\Delta_1 = 0.099V_{ac}$, $\Delta_1' = -9.999 \times 10^{-6}V_{ac} \rightarrow \Omega \approx 2V_{ac}$. Portanto, a frequência de Rabi generalizado do sistema de três níveis tende para a frequência de Rabi da transição de dois fótons, envolvendo o estado excitado $|c\rangle$.

Podemos notar que a condição de máxima população para o nível $|c\rangle$ ocorre toda vez que a área do pulso de excitação, correspondente à frequência de Rabi de dois fótons ($2V_{ac}$), for um múltiplo ímpar de π ($m = 0, 1, 2, \dots$):

$$(2V_{ac} \cdot t)_{m\acute{a}ximos} = (2m + 1) \cdot \mathbf{p} \quad , \quad (3.39)$$

enquanto que, pulsos com áreas iguais a um múltiplo par de π , resultam em mínimos para a população atômica do estado excitado:

$$(2V_{ac} \cdot t)_{m\acute{í}nimos} = (2m) \cdot \mathbf{p} \quad . \quad (3.40)$$

Esses resultados para as oscilações de Rabi de dois fótons são completamente análogos ao caso de um fóton, em um sistema atômico de dois níveis de energia [84-85].

Uma situação um pouco diferente ocorre na Fig. 3.9, onde as três populações atômicas evoluem no tempo. Os parâmetros usados nestas curvas foram: $V_{ad} = 1/2 V_{ac}$, $\alpha = 0,1 V_{ac}$, $\Delta_1 = 0,08 V_{ac}$, $\Delta_1' = -0,02 V_{ac} \rightarrow \Omega \approx 2,24 V_{ac}$. Observando a evolução da população dos estados excitados, vemos que não existe uma única frequência de oscilação, como ocorreu na Fig. 3.8. Além do mais, a população atômica do nível mais excitado, $\mathbf{r}_{dd}(t)$, é diferente de zero neste caso. Mostramos na Fig. 3.10 a transformada de Fourier das curvas da Fig. 3.9, onde indicamos nos espectros duas frequências características, sendo o pico maior (2) correspondente à frequência de Rabi generalizada: $\Omega/2\pi = 0,36 V_{ac}$; enquanto o pico menor (1) representa o módulo de uma das raízes complexas (3.31): $|s_3| = (1/2) \cdot |\Delta_m - \Omega|/2\pi = 0,17 V_{ac}$. Dependendo da escolha dos parâmetros do sistema, temos oscilações das populações atômicas em Δ_m , Ω , e no batimento entre essas frequências.

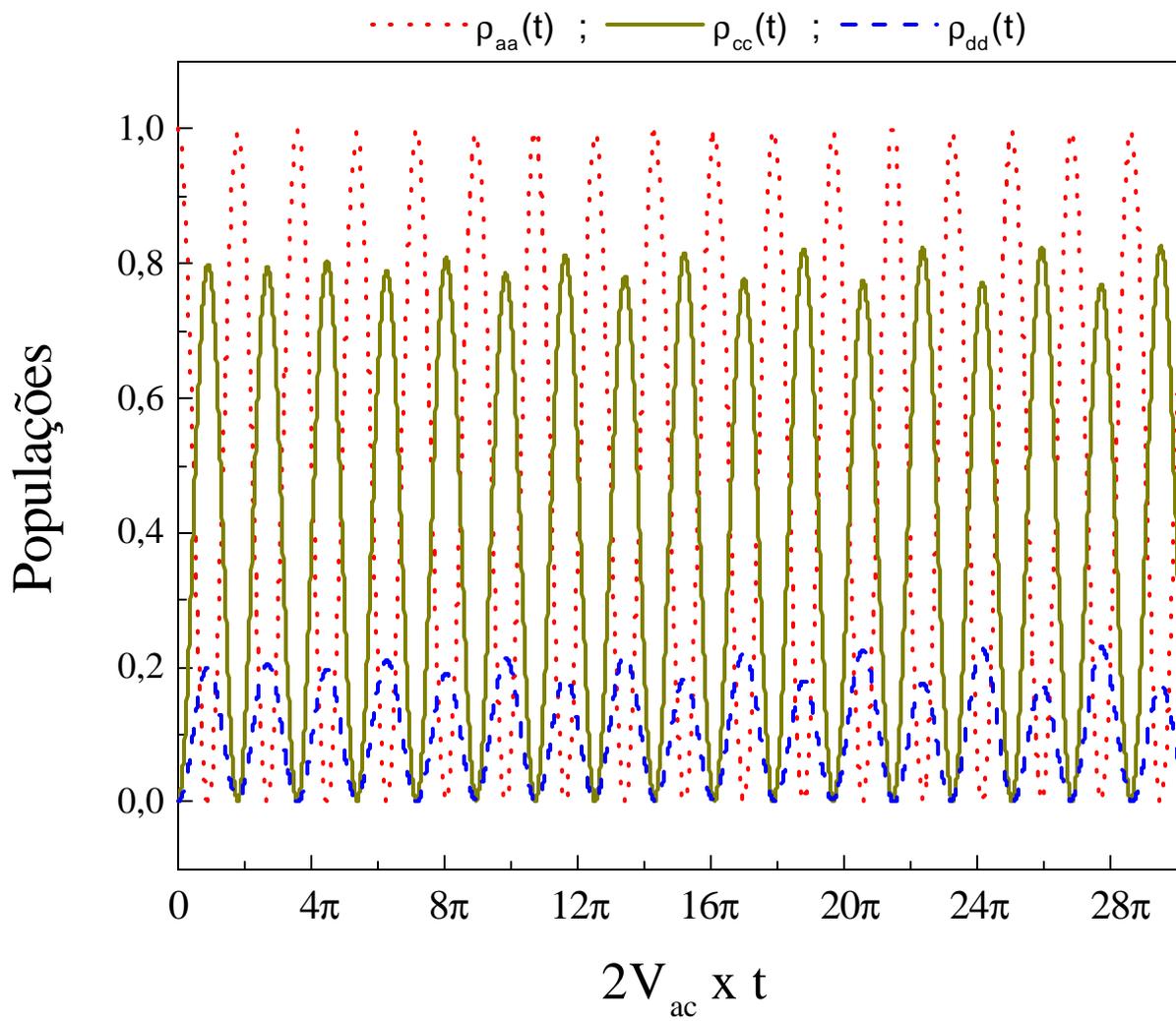


Fig.3.9 – Evolução temporal das populações, para $V_{ad} = 0,5 V_{ac}$, $\alpha = 10^{-1} V_{ac}$, $\Delta_1 = 0,08 V_{ac}$, $\Delta_1 = -0,02 V_{ac}$, $\Omega \approx 2,24 V_{ac}$.

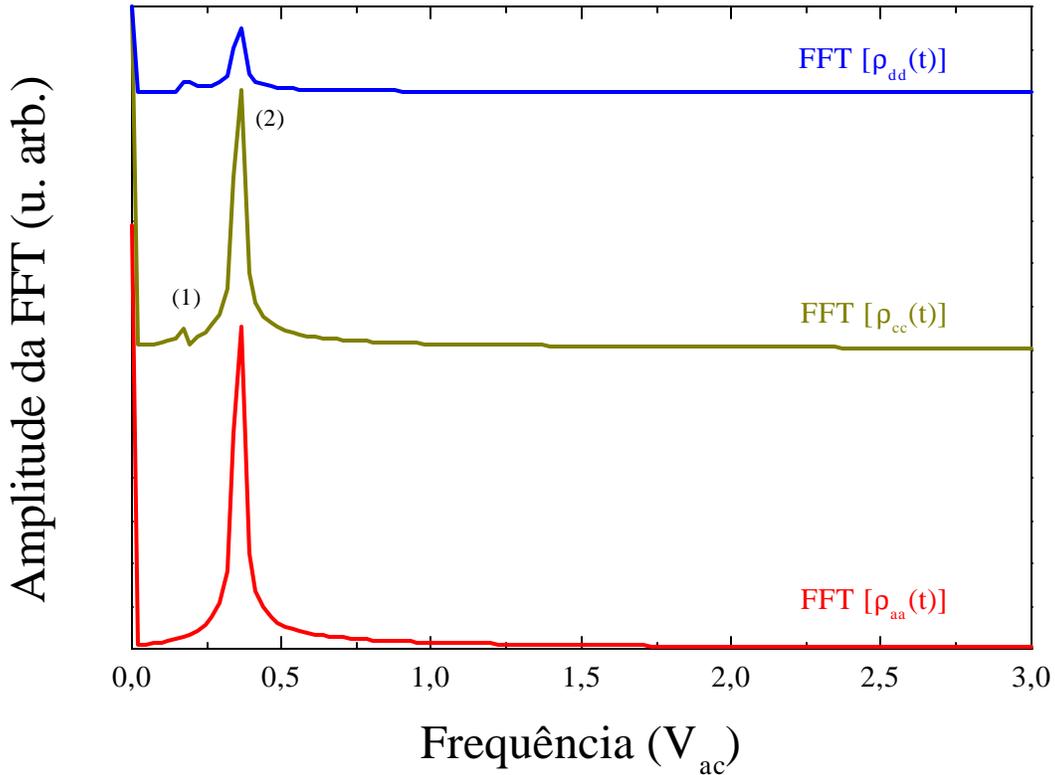


Fig.3.10 – Transformadas de Fourier para as populações atômicas da Fig. 3.9, mostrando em detalhe duas frequências características de oscilação, (1) e (2), correspondentes aos pólos complexos (3.31).

Uma condição necessária para se observar experimentalmente oscilações de Rabi de dois fótons é a eliminação do fenômeno da rápida passagem adiabática [84, 85], evitando-se a transferência direta de população para estados intermediários, na transição de um fóton $|a\rangle \rightarrow |n\rangle$ no esquema da Fig. 3.7. Para tanto, a dessintonia de um fóton, $\Delta = \mathbf{w}_{an} - \mathbf{w}_l$, do laser de excitação com os estados intermediários $|n\rangle$ não pode ser muito pequena: $\Delta \gg \Gamma_n$, onde Γ_n representam as taxas de relaxação dos estados intermediários. Portanto, o laser de excitação não pode ser muito curto temporalmente, de maneira que pulsos de picosegundos ou mais curtos não podem ser usados. As dessintonias de dois fótons do laser incidente com os estados excitados devem ser muito menores do que a frequência de Rabi generalizada [86]: $\Omega \gg |\Delta_1|, |\Delta_2|$, para aumentar as seções de choque de absorção de dois fótons. Nos cálculos transientes realizados, as dessintonias utilizadas satisfizeram a essa condição.

É interessante analisar a dinâmica das populações do sistema V na situação em que as amplitudes de probabilidade são equiprováveis: $|V_{ad}| = |V_{ac}|$. Na Fig. 3.10 apresentamos o cálculo da população dos estados excitados do sistema de três níveis, em função da meia frequência de Rabi vezes o tempo ($V_{ac} \times t$), e da diferença de energia entre os níveis, $\hbar\alpha$.

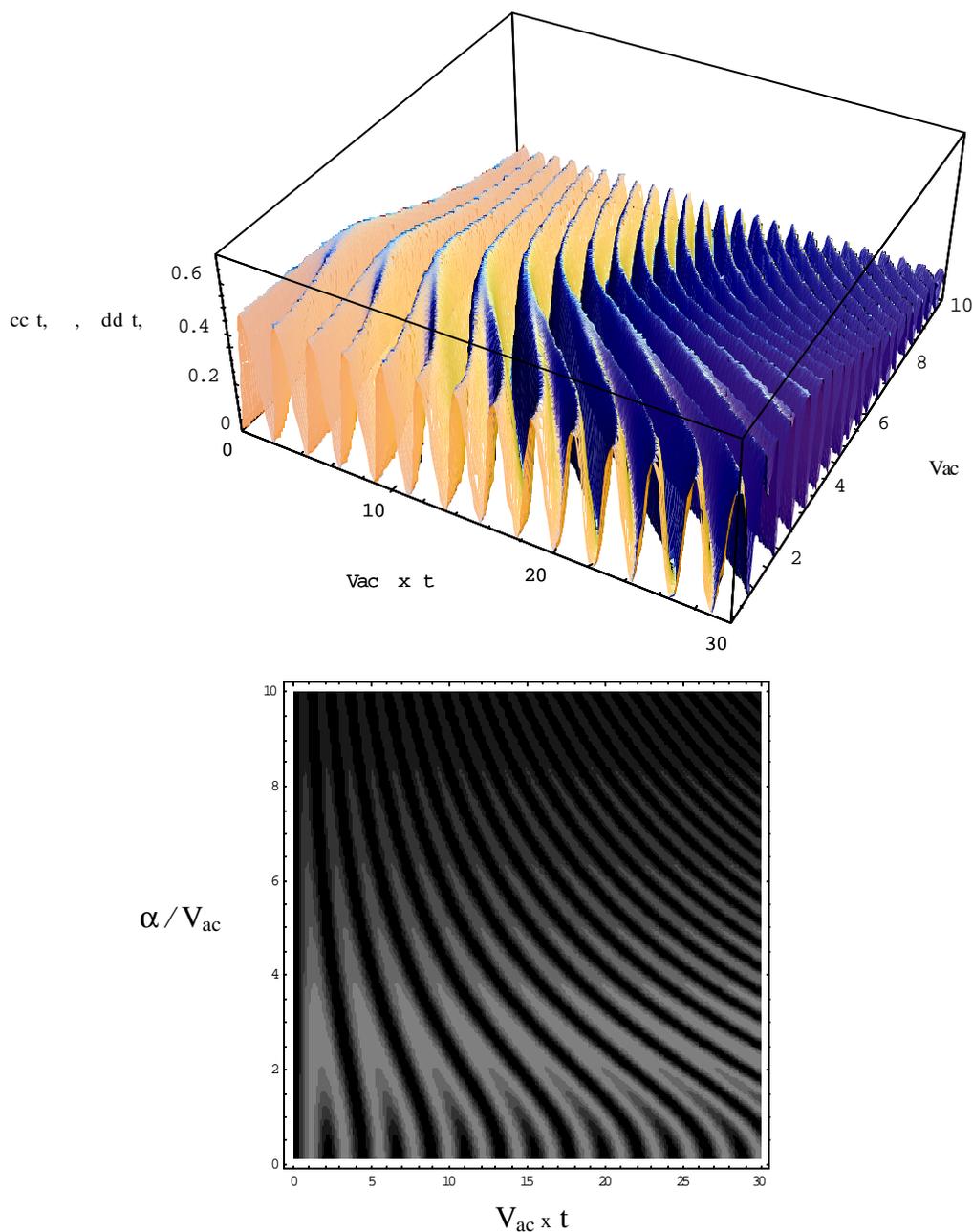


Fig.3.10 – Evolução temporal da população dos estados $|c\rangle$ e $|d\rangle$ em função da separação de energia α entre os estados excitados, na situação em que as amplitudes de probabilidades são equiprováveis. Abaixo, temos as curvas de nível da superfície 3D.

Os parâmetros usados na Fig. 3.10 foram: $V_{ad} = V_{ac}$, $\Delta_1 = -\Delta_1' = \alpha/2$. Neste caso, a dessintonia total (3.32) das transições de dois fótons anula-se, $\Delta_m = 0$, significando que o campo de excitação está sintonizado exatamente no centro do espectro, equidistante dos dois estados $|c\rangle$ e $|d\rangle$ do sistema. Nesta situação, as frequências de Rabi são iguais e as amplitudes de probabilidades, conectando o estado fundamental com os estados excitados, devem ser equiprováveis, resultando em: $\mathbf{r}_{dd}(t) = \mathbf{r}_{cc}(t)$. Podemos notar na superfície tridimensional que, para diferenças de frequência em torno de $\alpha \approx V_{ac}$, ocorre um dobramento no período das oscilações, o que pode melhor ser visualizado nas curvas de nível da superfície, mostradas na parte inferior da figura.

Na Figura 3.11 mostramos a dinâmica das populações, quando os parâmetros físicos escolhidos foram: $V_{ad} = V_{ac} = \alpha$, $\Delta_1 = -\Delta_1' = 0,5 V_{ac}$. A frequência de Rabi generalizada, neste caso, vale $\Omega = 3 V_{ac}$.

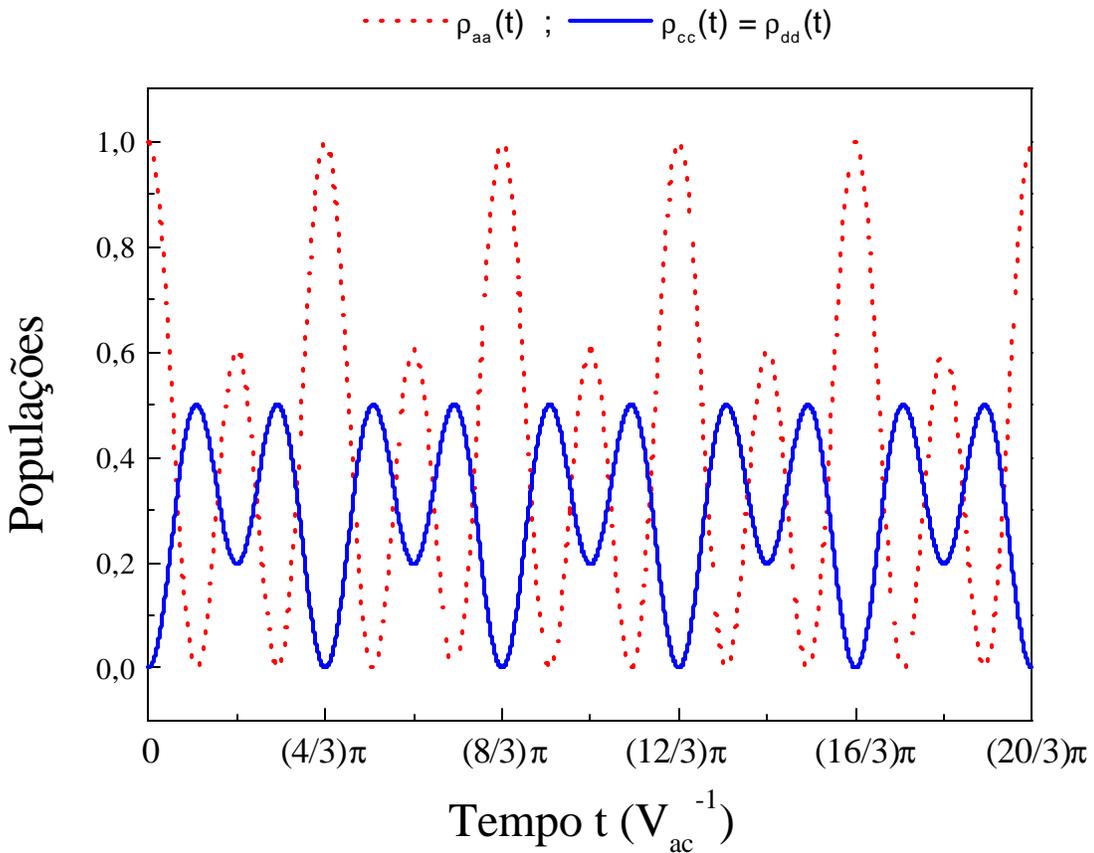


Fig.3.11 – Dinâmica populacional, quando as amplitudes de probabilidades são equiprováveis, para $V_{ad} = V_{ac} = \alpha$. Existem dois períodos de oscilação, relacionados à frequência de Rabi generalizada do sistema de três níveis.

Observando a Fig. 3.11 podemos notar duas frequências de oscilação, sendo que um dos períodos coincide exatamente com a metade do outro. O menor período de oscilação é dado por $T = 2\pi/\Omega = 2\pi/(3V_{ac})$. O máximo valor para as populações nos estados excitados é dado por: $r_{dd}(t) = r_{cc}(t) = 50\%$, nos instantes de tempo em que a população no estado fundamental anula-se, e o sistema atômico encontra-se completamente invertido.

Na Figura 3.12 mostramos os espectros de Fourier das populações apresentadas na Fig. 3.11, sendo a curva de baixo a FFT da população do estado fundamental, enquanto a curva de cima é para os estados excitados. Os dois picos rotulados como (1) e (2), ocorrem exatamente nas frequências: $(1/2) \times \Omega/2\pi = 0,24 V_{ac}$, e $\Omega/2\pi = 0,48 V_{ac}$, respectivamente, correspondendo à situação de dobramento de período observada nas respostas transientes das populações.

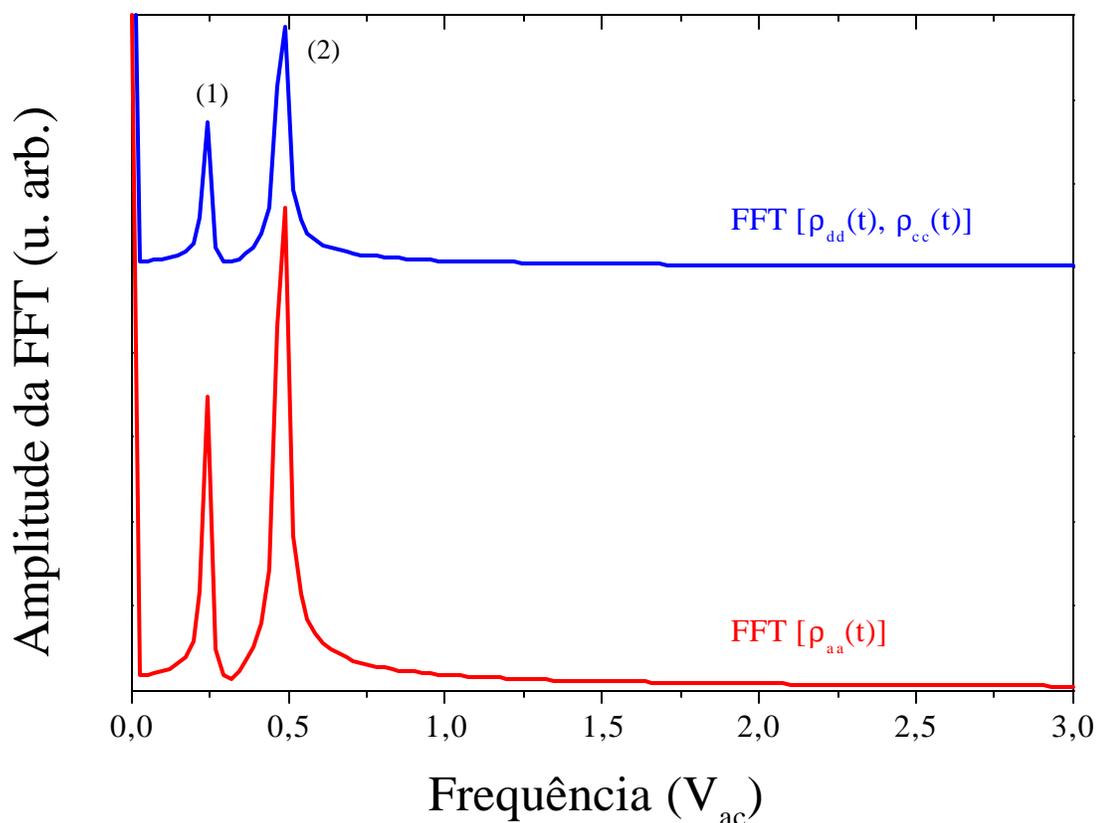


Fig.3.12 – Transformadas de Fourier das populações atômicas, para amplitudes de probabilidade equiprováveis: $V_{ad} = V_{ac} = \alpha$. Os dois picos presentes são a frequência de Rabi generalizada, Ω , e o sub-harmônico, $\Omega/2$.

Podemos realizar uma rotação na base de vetores de estado, na qual o Hamiltoniano (3.21) do sistema de três níveis está representado, de forma que este operador seja expresso em uma forma diagonal. Em geral, os auto-estados que diagonalizam o operador Hamiltoniano são chamados de estados vestidos (*dressed states*), os quais surgem da interação entre a base de estados não vestidos (*bare states*) com o campo de excitação. O modelo de átomo vestido geralmente é encontrado na literatura para sistemas de dois níveis [87-88], o qual descreve os efeitos conjuntos da interação átomo-campo. Entretanto, para sistemas de três níveis a extensão do modelo é pouco discutida, sendo que nas referências [89-91] são fornecidas algumas generalizações para sistemas com mais de dois níveis.

Encontramos que os estados que diagonalizam o Hamiltoniano do sistema de três níveis podem ser escritos como, ($n = 1, 2, 3$):

$$|\Lambda_n\rangle = \frac{\left[|a\rangle + \left(\frac{V_{ac}}{E_n - \Delta_1} \right) \cdot |c\rangle + \left(\frac{V_{ad}}{E_n - \Delta_1} \right) \cdot |d\rangle \right]}{N_n}, \quad (3.41)$$

os quais foram calculados usando-se a condição de vínculo (3.30). Os correspondentes autovalores são dados por:

$$E_1 = \frac{1}{2} \cdot (\Delta_m + \Omega), \quad E_2 = 0, \quad E_3 = \frac{1}{2} \cdot (\Delta_m - \Omega), \quad (3.42)$$

e coincidem com os módulos dos três pólos (3.31) das amplitudes de probabilidade, ou as frequências características de oscilação das populações dos estados não vestidos. Chamamos os kets expressos em (3.41) de estados “vestidos” clássicos do sistema de três níveis, uma vez que adotamos uma abordagem semiclássica para os cálculos teóricos, sendo o campo eletromagnético tratado de forma clássica (não quantizado), o contrário do que é comumente feito na abordagem de átomos vestidos.

Os fatores de normalização dos estados ortonormais que diagonalizam o Hamiltoniano são:

$$N_n = \sqrt{1 + \left| \frac{V_{ac}}{E_n - \Delta_1} \right|^2 + \left| \frac{V_{ad}}{E_n - \Delta_1} \right|^2}. \quad (3.43)$$

Podemos calcular a dependência dos autovalores de energia (3.42), em função da razão entre as frequências de Rabi das transições de dois fótons: $(2V_{ad})/(2V_{ac})$. Na Fig. 3.13, apresentamos os autovalores de energia em unidades de V_{ac} , variando a razão entre os acoplamentos: V_{ad}/V_{ac} e para uma dessintonia $\Delta_1 = 0.01V_{ac}$. Podemos notar que, na situação em que $V_{ad}/V_{ac} = 1$, temos a dessintonia total anulando-se: $\Delta_m \rightarrow 0$, e a separação de energia entre os estados “vestidos” ($E_1 - E_2$), ($E_2 - E_3$) em (3.42), é exatamente igual à meia frequência de Rabi generalizada, $\Omega/2$. Já a separação ($E_1 - E_3$) é igual a uma frequência de Rabi generalizada, Ω . Portanto, a separação de energia (*splitting*) entre os estados “vestidos” coincide com as frequências de oscilação das populações atômicas não vestidas, calculadas anteriormente.

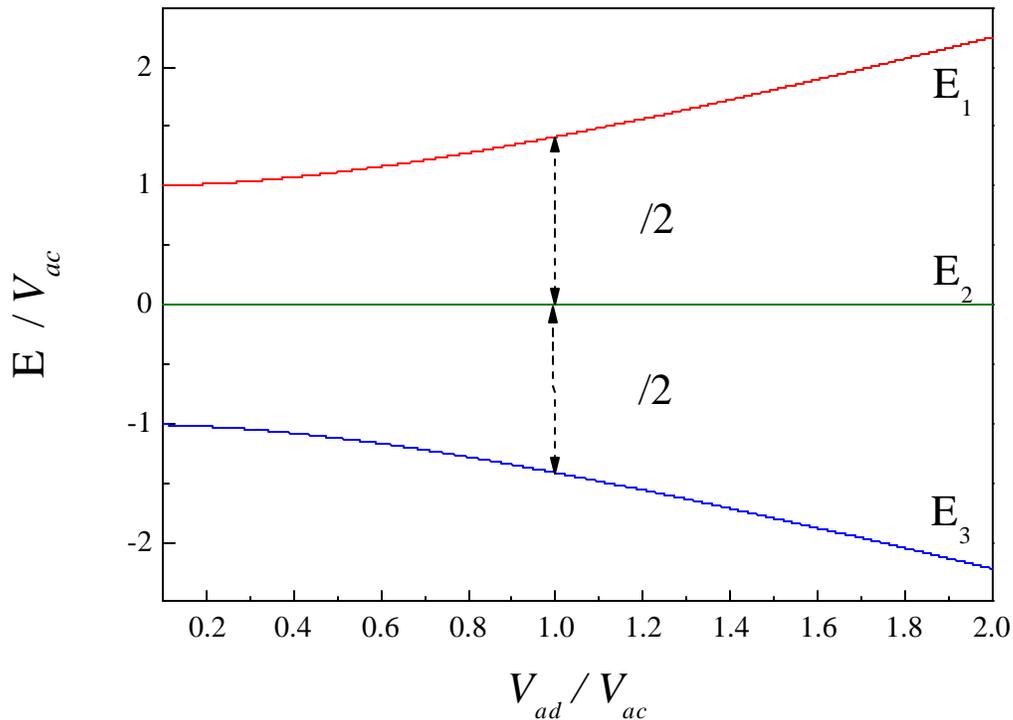


Fig.3.13 – Autovalores de energia dos estados “vestidos” do sistema de três níveis, em função da razão entre as frequências de Rabi. As energias estão normalizadas em unidades de V_{ac} . A separação de energia entre os estados vestidos é a meia frequência de Rabi generalizada, $\Omega/2$ quando $V_{ad}/V_{ac} = 1$.

É possível fazer algumas estimativas dos parâmetros físicos considerados nos cálculos teóricos, com a finalidade de comparação com um sistema físico real. Por

exemplo, considerando que o sistema atômico da Fig. 3.7 seja o átomo de rubídio, os estados atômicos “não vestidos” poderiam ser: $|a\rangle = |5S_{1/2}\rangle$, $|c\rangle = |5D_{3/2}\rangle$ e $|d\rangle = |5D_{5/2}\rangle$, cujas energias dos estados excitados são [41]: $E(5D_{5/2}) = 25.703,52 \text{ cm}^{-1}$, $E(5D_{3/2}) = 25.700,56 \text{ cm}^{-1}$. Então, a diferença de frequência entre os estados excitados é $\alpha = 2,96 \text{ cm}^{-1} \approx 90 \text{ GHz}$. Para amplitudes de probabilidade de excitação equiprováveis: $V_{ad} = V_{ac}$, não seria possível distinguir a população dos estados $5D_{3/2}$ e $5D_{5/2}$ do rubídio, uma vez que teríamos: $\mathbf{r}_{ad}(t) = \mathbf{r}_{cc}(t)$. A linha D_2 do rubídio pode ser usada como estado intermediário quase ressonante por um fóton: $|n\rangle = |5P_{3/2}\rangle$, $E(5P_{3/2}) = 12.816,56 \text{ cm}^{-1}$. A taxa de decaimento radiativo deste nível é aproximadamente: $\Gamma_n = 38 \text{ MHz}$, Portanto, a dessintonia de um fóton da meia frequência de Rabi (3.22) é em torno de: $\mathbf{D}_{an} = \mathbf{w}_{an} - \mathbf{w}_l = 35 \text{ cm}^{-1} \gg \Gamma_n$, o que satisfaz ao critério de eliminação da rápida passagem adiabática, desde que o laser de excitação seja mais largo temporalmente do que o tempo característico: $\tau = 1/\mathbf{D}_{an} \approx 1 \text{ ps}$. Na Ref. [46] Grischkowsky e colaboradores analisaram o modelo da passagem adiabática para transições de dois fótons em um átomo de três níveis, e aplicaram os resultados teóricos em um exemplo específico para o átomo de rubídio, envolvendo essa transição de dois fótons específica: $|5S_{1/2}\rangle \rightarrow |5P_{3/2}\rangle \rightarrow |5D_{5/2}\rangle$.

Se o campo de excitação for proveniente de um laser de corante pulsado, com comprimento de onda em torno de $\lambda_L \approx 780,10 \text{ nm}$ e com largura temporal de $\tau_L \approx 10 \text{ ns}$, temos que a meia frequência de Rabi será $V_{ac} \approx 100 \text{ GHz}$, na ressonância de dois fótons ($\Delta_1 = 0$) e para uma intensidade de pico de $I_L \approx 10^{10} \text{ W/m}^2$. Os elementos de dipolo radiais das transições podem ser encontrados no Apêndice A. Para $V_{ad} = V_{ac}$, a condição de vínculo (3.30) impõe uma dessintonia: $\Delta_1 = \alpha/2 \approx 1,5 \text{ cm}^{-1}$, e seria necessária uma intensidade de pico diferente para o laser de excitação, fora da ressonância de dois fótons. Neste caso, teríamos que $\Omega \approx 300 \text{ GHz} \Leftrightarrow T_{\text{Rabi}} = 2\pi/\Omega \approx 20 \text{ ps}$, para o período da oscilação de Rabi nas transições de dois fótons. Para um pulso de 10 ns seria possível observar centenas de oscilações de Rabi de dois fótons, enquanto o campo de excitação permanecesse ligado. Para observarmos essas oscilações, precisaríamos medir em intervalos de tempo de dezenas de picosegundos (por amostragem) a distribuição de população dos estados excitados $5D_{3/2}$ e $5D_{5/2}$ do rubídio, através da fotoionização dos estados de Rydberg com um fóton adicional do laser de corante. Poderíamos observar oscilações de Rabi de dois fótons medindo-se conjuntamente as populações de ambos os níveis de Rydberg, uma vez que a

fotoionização não distingue os estados $5D_{3/2}$ e $5D_{5/2}$ do rubídio. Para medir sinais transientes na faixa de dezenas de picosegundos, poderíamos utilizar osciloscópios digitais rápidos, de última geração, os quais possuem larguras de banda da ordem de dezenas de GHz, e permitem medir com altas taxas de amostragem séries temporais nesta faixa.

Analizamos também a situação em que as relaxações dos estados excitados não são nulas, embora sejam consideradas muito pequenas em comparação com os elementos de matriz de interação, e as dessintonias V_{ac} , V_{ad} , $|\Delta_1|$, $|\Delta'_1| \gg \mathbf{\Gamma}_c$, $\mathbf{\Gamma}_d$. Neste caso, as relaxações apenas introduzem uma parte real negativa nos pólos (3.31) que definem as frequências características de oscilação das populações atômicas:

$$s_1 = 0 \quad , \quad s_{2,3} = -\frac{\Gamma}{2} \pm \frac{i}{2} \cdot \Omega \quad , \quad (3.44)$$

onde consideramos para simplificar que: $V_{ac} = V_{ad}$, $\Gamma_c = \Gamma_d = \Gamma$. Esse resultado corresponde ao decaimento radioativo, por dois fótons, dos estados excitados do sistema para o estado fundamental, atenuando a amplitude das oscilações de Rabi, em um longo intervalo de tempo, dá ordem do tempo de vida desses estados: $T_1 = 1/\mathbf{\Gamma}$. Podemos redefinir a frequência de Rabi generalizada (3.33) para o sistema de três níveis, do seguinte modo:

$$\Omega \equiv \sqrt{4 \cdot (V_{ac}^2 + V_{ad}^2) + (\Delta_1 - \Delta'_1)^2 - \Gamma^2} \quad , \quad (3.45)$$

A condição de vínculo (3.30) foi usada em todos os cálculos analíticos transientes apresentados, embora tenhamos realizado cálculos numéricos mais gerais, quando aquela condição pôde ser relaxada. Esses cálculos compreenderam resolver, na presença das relaxações dos estados excitados do sistema, as equações ópticas de Bloch para a matriz densidade do sistema V da Fig. 3.7. Isso nos permite encontrar as distribuições de população e as coerências ópticas geradas, através dos elementos fora da diagonal da matriz densidade. A solução numérica das equações ópticas de Bloch coincidiu com os resultados analíticos apresentados nesta tese, quando o mesmo conjunto de parâmetros físicos foi usado nos cálculos.

3.4 – Análogo clássico das oscilações de Rabi no sistema atômico

Mostramos nesta seção que o sistema atômico de três níveis da Fig. 3.7 comporta-se de forma semelhante a um sistema mecânico simples formado por três osciladores clássicos acoplados, existindo então um análogo mecânico para as oscilações das populações atômicas do sistema V. Essa analogia é semelhante a um modelo de pêndulos acoplados usado para descrever classicamente uma transição Raman em um sistema de três níveis, o qual é descrito na Ref. [92].

Na Figura 3.14 mostramos três pêndulos mecânicos idênticos e suspenções por fios com comprimentos iguais a l . Supomos que as massas dos corpos são representadas por m , sendo que as massas laterais c e d estão conectadas à massa central a por duas molas com constantes elásticas k_1 e k_2 . Sejam os deslocamentos das massas em relação às suas posições de equilíbrio representadas por $\mathbf{h}_a(t)$, $\mathbf{h}_c(t)$ e $\mathbf{h}_d(t)$, respectivamente para as massas a , c e d . Na ausência de acoplamentos entre as massas ($k_1 = k_2 = 0$) o sistema mecânico evolui como pêndulos simples com frequência natural de oscilação $\mathbf{w}_o = \sqrt{g/l}$, onde g é o módulo da aceleração local da gravidade.

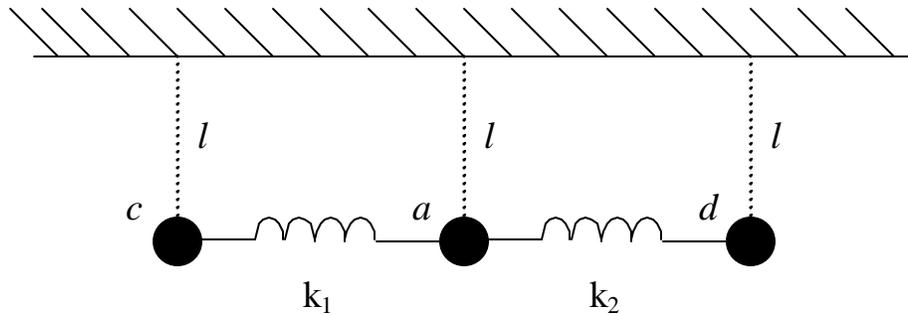


Fig.3.14 – Sistema mecânico formado por três pêndulos idênticos acoplados entre si por duas molas de constantes elásticas k_1 e k_2 . Este modelo descreve classicamente a dinâmica das populações atômicas do sistema de três níveis na presença de um feixe de laser.

As equações de movimento para os deslocamentos relativos dos três pêndulos são:

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_a(t) + [\mathbf{w}_a^2 + (k_1 + k_2)/m] \mathbf{h}_a(t) - (k_1/m)\mathbf{h}_c(t) - (k_2/m)\mathbf{h}_d(t) &= 0 \quad , \\ \mathbf{h}_c(t) + [\mathbf{w}_c^2 + k_1/m] \mathbf{h}_c(t) - (k_1/m)\mathbf{h}_a(t) &= 0 \quad , \\ \mathbf{h}_d(t) + [\mathbf{w}_d^2 + k_2/m] \mathbf{h}_d(t) - (k_2/m)\mathbf{h}_a(t) &= 0 \quad , \end{aligned} \quad (3.46)$$

onde as frequências de vibração dos pêndulos foram definidas como \mathbf{w}_i ($i = a, c, d$), as quais podem ser escritas em termos da frequência natural de oscilação: $\mathbf{w}_a = \mathbf{w}_0$, $\mathbf{w}_c = \mathbf{w}_0 - \mathbf{d}_1$, $\mathbf{w}_d = \mathbf{w}_0 - \mathbf{d}'_1$. Neste caso, duas novas frequências foram introduzidas no problema, \mathbf{d}_1 e \mathbf{d}'_1 , correspondendo aos deslocamentos de frequência sofridos pelas massas laterais do sistema mecânico, sendo que estas frequências terão um melhor significado quando fizermos mais adiante as correlações entre o sistema mecânico e o sistema atômico de três níveis da Fig. 3.7.

Podemos procurar os modos normais de oscilação do sistema mecânico, sendo útil então supor dependência harmônica para os deslocamentos instantâneos das massas:

$$\mathbf{h}_j(t) = N_j(t) \cdot \exp(-i\mathbf{w}_0 t) + c.c. \quad (j = a, c, d) \quad . \quad (3.47)$$

Desprezando as derivadas em segunda ordem e outros termos quadráticos, as equações de movimento (3.46) podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} \dot{N}_a(t) &= \frac{1}{2i\mathbf{w}_0} \cdot \left[\frac{(k_1 + k_2)}{m} N_a(t) - \frac{k_1}{m} N_c(t) - \frac{k_2}{m} N_d(t) \right] \quad , \\ \dot{N}_c(t) &= \frac{1}{2i\mathbf{w}_0} \cdot \left\{ \left[(-2\mathbf{w}_0 \mathbf{d}_1) + \frac{k_1}{m} \right] N_c(t) - \frac{k_1}{m} N_a(t) \right\} \quad , \\ \dot{N}_d(t) &= \frac{1}{2i\mathbf{w}_0} \cdot \left\{ \left[(-2\mathbf{w}_0 \mathbf{d}'_1) + \frac{k_2}{m} \right] N_d(t) - \frac{k_2}{m} N_a(t) \right\} \quad . \end{aligned} \quad (3.48)$$

Podemos definir novos parâmetros para simplificar as equações de movimento:

$$\Omega'_1 \equiv \frac{k_1}{m\mathbf{w}_0}, \quad \Omega'_2 \equiv \frac{k_2}{m\mathbf{w}_0}, \quad S_{11} \equiv \Omega'_1 + \Omega'_2, \quad S_{22} \equiv \Omega'_1, \quad S_{33} \equiv \Omega'_2 \quad , \quad (3.49)$$

com os quais as equações (3.48) podem ser escritas de forma compacta como:

$$\begin{pmatrix} \dot{N}_a(t) \\ \dot{N}_c(t) \\ \dot{N}_d(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -iS_{11}/2 & i\Omega'_1/2 & i\Omega'_2/2 \\ i\Omega'_1/2 & i(\mathbf{d}_1 - S_{22})/2 & 0 \\ i\Omega'_2/2 & 0 & i(\mathbf{d}'_1 - S_{33})/2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} N_a(t) \\ N_c(t) \\ N_d(t) \end{pmatrix} \quad , \quad (3.50)$$

onde os elementos diagonais S_{11} , S_{22} e S_{33} são termos relacionados com as auto-energias do sistema mecânico [92] . Podemos encontrar os autovalores (λ) da matriz associada ao sistema de equações (3.50) através do seguinte determinante:

$$\begin{vmatrix} -\mathbf{I} & \Omega_1'/2 & \Omega_2'/2 \\ \Omega_1'/2 & \mathbf{d}_1 - \mathbf{I} & 0 \\ \Omega_2'/2 & 0 & \mathbf{d}_1' - \mathbf{I} \end{vmatrix} = 0 \quad , \quad (3.51)$$

onde os termos correspondentes as auto-energias S_{ii} foram eliminados do determinante para permitir uma analogia mais adiante com as equações do sistema atômico. Isto se justifica pelo fato destes elementos representarem no sistema atômico o valor esperado do hamiltoniano de interação entre um mesmo ket de estado, o que por paridade resulta em termos nulos ($S_{ii} = 0$, $i = 1,2,3$). A solução é encontrada então com as raízes do polinomial associado:

$$\mathbf{I}^3 - (\mathbf{d}_1' + \mathbf{d}_1) \cdot \mathbf{I}^2 - \left(\frac{1}{4} \cdot \Omega_1'^2 + \frac{1}{4} \cdot \Omega_2'^2 - \mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_1'\right) \cdot \mathbf{I} + \left(\frac{1}{4} \cdot \Omega_1'^2 \cdot \mathbf{d}_1' + \frac{1}{4} \cdot \Omega_2'^2 \cdot \mathbf{d}_1\right) = 0 \quad . \quad (3.52)$$

É possível simplificar a expressão acima, anulando o termo de ordem zero em λ na situação em que os parâmetros do sistema mecânico obedecem a relação:

$$\frac{1}{4} \cdot \Omega_1'^2 \cdot \mathbf{d}_1' + \frac{1}{4} \cdot \Omega_2'^2 \cdot \mathbf{d}_1 = 0 \quad , \quad (3.53)$$

o que resulta nas seguintes raízes:

$$\mathbf{I}_1 = 0 \quad ,$$

$$\mathbf{I}_{2,3} = \frac{1}{2} \cdot (\mathbf{d}_1' + \mathbf{d}_1) \pm \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\Omega_1'^2 + \Omega_2'^2 + (\mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_1')^2} \quad . \quad (3.54)$$

Na condição em que as molas do sistema mecânico são iguais ($k_1 = k_2$), temos que $\Omega_1' = \Omega_2'$ e então a condição (3.53) implica que $\mathbf{d}_1 = -\mathbf{d}_1'$. Nestas condições temos que: $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = +\Omega'/2$, $\lambda_3 = -\Omega'/2$, onde Ω' é a frequência generalizada para o problema mecânico:

$$\Omega' = \sqrt{\Omega_1'^2 + \Omega_2'^2 + (\mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_1')^2} \quad . \quad (3.55)$$

Este resultado mostra que o sistema mecânico oscila no modo antissimétrico quando as duas molas são idênticas, o que equivale a manter a massa central do sistema (a) estacionária, enquanto as massas laterais oscilam em completa oposição de fase. Nesta condição, o sistema apresenta uma única frequência de oscilação degenerada, $|\lambda_2| = |\lambda_3| = \Omega'/2$.

Comparando os resultados do sistema mecânico com as equações de Schrödinger para as amplitudes de probabilidade do sistema atômico V , vemos grande semelhanças de resultados desde que: $-\Omega'_1/2 = V_{ac}$, $-\Omega'_2/2 = V_{ad}$, $\mathbf{d}_1 = \Delta_1$ e $\mathbf{d}'_1 = \Delta'_1$. Neste caso os deslocamentos de frequência dos pêndulos laterais, \mathbf{d}_1 e \mathbf{d}'_1 , correspondem as dessintonias das transições de dois fótons do sistema atômico. A equação (3.53) satisfeita pelo sistema mecânico corresponde a relação de vínculo (3.30) para o sistema atômico, o que equivale no análogo clássico a manter fixo o centro de massa dos osciladores na condição específica em que as duas molas são idênticas ($V_{ac} = V_{ad}$, no sistema atômico). Nesta condição, a massa central do sistema mecânico (a) permanece estacionária na origem da posição, no modo normal de vibração antissimétrico dos osciladores acoplados, estando as duas massas laterais oscilando em oposição de fase e com mesma frequência $\Omega'/2$, a qual corresponde à meia frequência de Rabi generalizada (Eq. 3.33) do sistema atômico, de acordo com os resultados mostrados nas figuras 3.10, 3.11 e 3.12 anteriores.

Observando os resultados acima, podemos fazer as seguintes analogias entre o sistema mecânico e o átomo de três níveis: a massa central do sistema de pêndulos corresponde ao estado fundamental atômico $|a\rangle$, o qual é acoplado aos níveis de Rydberg $|c\rangle$ e $|d\rangle$ pelas frequências de Rabi V_{ac} e V_{ad} , correspondendo às duas molas do sistema mecânico. As frequências de vibração do sistema mecânico são obtidas achando-se os autovalores do sistema de equações (3.50), as quais coincidem com as soluções encontradas anteriormente em (3.31) para a equação de Schrödinger. Portanto, podemos descrever as oscilações de Rabi de dois fótons previstas no sistema atômico V da seção anterior como osciladores clássicos acoplados entre si.

3.5 – *Conclusões*

Analizamos do ponto de vista teórico efeitos ópticos coerentes nas distribuições de população de um sistema atômico. Inicialmente observamos uma interferência quântica na população de um sistema de quatro níveis aberto, na presença de dois feixes de laser, no regime estacionário. Mostramos que as amplitudes de probabilidade de excitação por três fótons de um estado P de um átomo alcalino apresentam um cancelamento ou reforço, se as polarizações entre os lasers incidentes são paralelas ou ortogonais entre si, respectivamente.

Calculamos o grau de polarização do sistema atômico e mostramos uma concordância dos cálculos teóricos com resultados experimentais da literatura em experimentos de absorção de dois fótons, em átomos de sódio e rubídio [62,63]. Tanto a população calculada, quanto o grau de polarização do sistema apresentam dependências com as taxas de relaxação das coerências atômicas. Foi possível fazer uma analogia dos resultados obtidos com o experimento da dupla fenda de Young, o que permite estabelecer um limite para as taxas de relaxação. Quando o sistema atômico foi considerado fechado, levamos em conta o acoplamento de um par de estados excitados com um modo do vácuo, de forma fenomenológica, e conseqüente decaimento radioativo para um estado P alcalino. O cálculo da população deste estado, em ordem perturbativa mais baixa, mostrou ser possível ocorrer um encobrimento do efeito de interferência quântica sobre as amplitudes de probabilidade do átomo, embora também seja possível cancelar a emissão espontânea dos estados mais excitados, em decorrência de uma interferência quântica entre as rotas de excitação, para uma situação específica entre as dessintonias e os acoplamentos do campo envolvido na absorção de dois fótons, concordando com resultados anteriores da literatura [19, 60].

Considerando a resposta transiente de um sistema de três níveis na presença de um campo forte de excitação, resolvemos a equação de Schrödinger dependente do tempo, para as amplitudes de probabilidade de um átomo na configuração V , e mostramos que as populações do sistema oscilam em diferentes frequências como a soma das dessintonias das transições de dois fótons, a frequência de Rabi generalizada do sistema de três níveis, e o batimento entre essas frequências. Encontramos um análogo clássico para a resposta transiente do sistema V em termos de três osciladores mecânicos acoplados, o qual descreve de forma equivalente a dinâmica das populações do sistema atômico.

CAPÍTULO 4 – GERAÇÃO DA DIFERENÇA DE FREQUÊNCIA EM UM MEIO CENTRO - SIMÉTRICO

4.1 – Introdução

Na teoria eletromagnética clássica, a expansão multipolar representa uma importante ferramenta matemática para a solução de problemas práticos, envolvendo campos elétricos e magnéticos interagindo com a matéria [93]. Esta expansão compreende uma representação em série de potência para os harmônicos esféricos, onde a ordem da expansão pode levar em conta detalhes específicos dos campos, bem como propriedades de simetria do meio material envolvido. Na aproximação de dipolo elétrico (E1), por exemplo, onde o campo elétrico da radiação entra em primeira ordem, a paridade dos estados envolvidos desempenha o papel preponderante na regra de seleção, a qual em geral determina a intensidade das linhas atômicas nos espectros observados. Os termos da expansão para o quadrupolo elétrico (E2) e o dipolo magnético (M1) são da mesma ordem de grandeza, sendo a intensidade dos acoplamentos proporcionais ao gradiente de campo elétrico e ao campo magnético aplicado, respectivamente.

Em meios materiais com simetria de inversão, como vapores atômicos e cristais cúbicos, é bem conhecido que todas as ordens pares $\chi^{(2m)}$ ($m \in \mathbb{Z}^+$) do tensor suscetibilidade anulam-se identicamente [8], como resultado das propriedades do grupo de inversão para os sistemas envolvidos. Exceções ocorrem, entretanto, em meios isotrópicos como líquidos quirais [10,11], onde ocorre quebra da simetria de inversão. Em particular, para a geração de Segundo Harmônico (SH), a suscetibilidade $\chi^{(2)}$ cancela-se e o processo torna-se proibido na aproximação de dipolo elétrico. Portanto, sempre que as ordens seguintes da expansão não possam ser invocadas, não deveríamos observar SH em vapores atômicos.

Para processos não lineares como geração de Soma de Frequência (SF) e Diferença de Frequência (DF) envolvendo absorção de dois fótons, a observação de emissão coerente ressonante em meios centro-simétricos foi possível pela aplicação de um campo elétrico ou magnético externo [94-99], ou excitando o vapor com lasers colineares intensos e sem campos estáticos externos [100-104]. Pode-se ainda excitar a amostra atômica de forma não-colinear, fazendo um ângulo entre os feixes de excitação [105], ou então envolvendo estados sem paridades bem definidas, devido às colisões atômicas com quebra de simetria

[106, 107]. Na Ref. [108], os autores analisaram a geração de segundo harmônico em vapor de rubídio, em função da intensidade do laser de excitação, da densidade do vapor alcalino e da pressão do gás *buffer*, sendo que as colisões foram consideradas como uma possível explicação para a quebra de simetria dos estados atômicos envolvidos no processo não linear.

A primeira observação experimental da geração de SH ressonante em vapor atômico foi feita por Mossberg e colaboradores [104], usando um único laser de corante com potência de pico de aproximadamente 0,2 kW, focalizado em um vapor de tálio com densidade atômica $N = 7 \times 10^{15}$ átomos/cm³. Neste trabalho, foi reportado que o sinal gerado apresentava dependência quadrática com a intensidade do laser de corante e com a densidade atômica, $(N \times I)^2$, e que o campo elétrico produzido pela ionização de três fótons dos átomos poderia quebrar a simetria do meio e induzir o sinal de SH observado.

Sobre a geração de SH em vapores, dois modelos destacam-se: um deles envolve colisões com mistura da paridade dos estados atômicos (*l-mixing collisions*), enquanto o outro modelo recorre a um campo elétrico estático, gerado por fotoionização do vapor atômico. Em ambos, ocorre quebra de simetria dos estados atômicos envolvidos, levando ao aparecimento do sinal de segundo harmônico, antes proibido por dipolo. Medidas do perfil espacial da geração de segundo harmônico em vapores alcalinos, realizadas por Vianna e colaboradores [109], Kim e colegas [110], mostram um bom acordo do modelo do campo elétrico estático com os resultados experimentais, enquanto o primeiro modelo não explica as formas espaciais observadas. Devido a este fato, consideramos o modelo do campo elétrico estático induzido como o mecanismo dominante, para a explicação das medidas experimentais apresentadas neste capítulo.

Na Ref. [110] os autores mediram recentemente a geração de segundo harmônico em vapor de potássio, usando pulsos de laser de picosegundos. Nesta referência, os autores estimam a ordem de grandeza de outros possíveis mecanismos para a geração de SH, além do modelo do campo estático. Eles estimaram, por exemplo, uma suscetibilidade não linear quadrupolar: $\vec{\mathbf{C}}_Q^{(2)}(2\mathbf{w}) \sim 2 \times 10^{-18}$ esu, para a transição de dois fótons $4S \rightarrow 9D$ do átomo de potássio, supondo uma densidade atômica de $N = 10^{16}$ cm⁻³. Eles concluíram que o sinal irradiado por quadrupolo seria quatro ordens de grandeza menor do que o sinal observado.

Analisamos neste trabalho a geração da diferença de frequência em um vapor alcalino, apresentando pela primeira vez resultados experimentais da DF em átomos de

rubídio, quando estados de Rydberg participam do processo proibido por dipolo elétrico. Embora existam trabalhos sobre SF em meios centro-simétricos, não existe na literatura estudo sobre a geração da DF em vapores alcalinos. Cálculos teóricos sobre o perfil espacial da DF foram realizados para algumas linhas atômicas do rubídio, em função da polarização e da frequência dos campos incidentes, os quais foram comparados com os resultados experimentais publicados para a geração de SH.

O processo não linear da diferença de frequência considerado consiste em aplicar dois feixes de laser intensos em um vapor de átomos de rubídio, sendo o primeiro campo no ultravioleta: $\vec{E}_1(\omega_{UV})$, responsável por uma transição do estado fundamental, 5S, para um estado intermediário P, o qual é acoplado a estados S ou D por um campo elétrico estático (\vec{E}_{dc}) gerado no meio material pelos lasers incidentes. Um segundo campo incidente: $\vec{E}_2(\omega_{IR})$, no infravermelho, induz uma transição dos estados S ou D mais excitados para um nível P com energia menor, sendo então gerado o sinal não linear da diferença de frequência, em: $\omega_{UV} - \omega_{IR}$.

4.2 – Resultados Experimentais

Para a observação do sinal da diferença de frequência, utilizamos o sistema experimental apresentado na Fig. 2.1, com duas modificações: i) fazemos o feixe do laser de corante passar por um cristal de KDP (*Potassium Dihydrogen Phosphate*), com o objetivo de obter uma fonte de radiação sintonizável na região do ultravioleta (UV) e ii) introduzimos um filtro 7-54 da Corning (faixa de transmissão 240 - 400nm) entre o KDP e a célula, o qual permite cortar a frequência ω_1 do laser de corante, bem como o segundo harmônico do laser IR, gerado pelo cristal não linear. No esquema da Fig. 4.1, o sinal da diferença de frequência é gerado na direção para frente e copropagante com os feixes no UV (laser de corante dobrado) e no IR (laser Nd:YAG). O feixe dobrado é representado por $\omega_{UV} = 2\omega_1$, podendo ser visto, após o KDP e o filtro, como um pequeno ponto violeta sobre um pedaço de papel branco. Os dois feixes de laser, no UV e no IR, são então sobrepostos no interior da célula óptica contendo o vapor aquecido de átomos de rubídio.

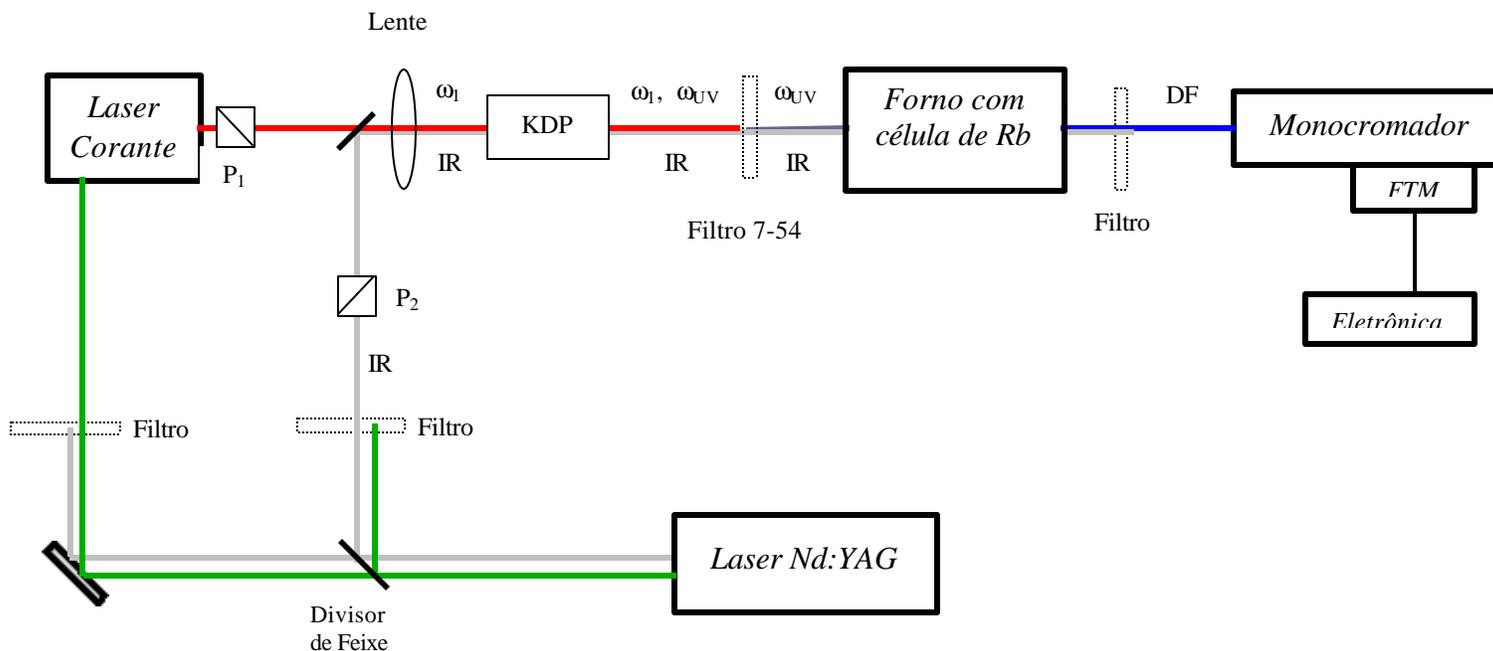


Figura 4.1 – Esquema experimental utilizado nas medidas de geração da diferença de frequência em vapor atômico de rubídio. Usamos um cristal KDP para dobrar a frequência do laser de corante, resultando em um feixe no UV. Um filtro (7-54) impede que o feixe fundamental do laser de corante chegue na célula de rubídio.

Medimos a absorção das janelas da célula de pyrex utilizada, com um espectrofotômetro, para conhecermos as perdas dos feixes incidentes. Observamos que a absorção da célula é razoável ($\sim 30\%$) para o feixe dobrado (300nm), enquanto é praticamente zero para o feixe IR. A absorção da célula no comprimento de onda do feixe dobrado representa um efeito indesejável, uma vez que precisamos de altas intensidades de pico dos lasers para gerar o sinal da DF. A forte absorção da célula de pyrex ocorre por que o *bandgap* dos materiais vítreos encontra-se na região do UV. As janelas ópticas do forno que contém a célula são feitas de quartzo, e não absorvem os feixes incidentes.

No esquema da Fig. 4.1, os polarizadores P_1 e P_2 (Glan-Thompson) foram usados para assegurar que as polarizações dos feixes UV e IR foram lineares e paralelas. O sinal da DF foi analisado por um monocromador e uma fotomultiplicadora, na diferença de frequência entre as duas ondas incidentes, $\omega_3 = \omega_{UV} - \omega_{IR}$, o que coincide com o comprimento de onda no azul (~ 420 nm) do processo de mistura de quatro ondas analisado anteriormente. Para observar o sinal da DF, é imprescindível bloquear completamente o feixe fundamental do laser de corante após o KDP, de forma a impedir que o sinal de MQO possa ser gerado na mesma frequência ω_3 da DF.

Para obtermos uma razão sinal – ruído conveniente para a observação do sinal da DF em vapor de rubídio, aquecemos o forno a altas temperaturas, dá ordem de 220°C, ou com densidades atômicas de vapor de rubídio próximas de 10^{15}cm^{-3} . Somente observamos o sinal procurado com a célula em altas temperaturas.

Um diagrama esquemático do processo de geração da diferença de frequência é apresentado na Fig. 4.2, onde os campos presentes no sistema atômico são: $\vec{E}_1(\omega_{UV})$, \vec{E}_{dc} e $\vec{E}_2(\omega_{IR})$. Os kets de estado são: $|g\rangle$ = estado fundamental, $|n\rangle$ = estado intermediário (nP), $|n'\rangle$ = nível atômico $6P_{3/2}$ e $|n''\rangle$ = estado de Rydberg do átomo de rubídio ($n''D$ ou $n''S$). Conforme veremos na seção seguinte, o campo elétrico estático mistura a paridade dos estados excitados $|n''\rangle$, através do acoplamento destes níveis com um estado $|\xi\rangle$ de paridade diferente.

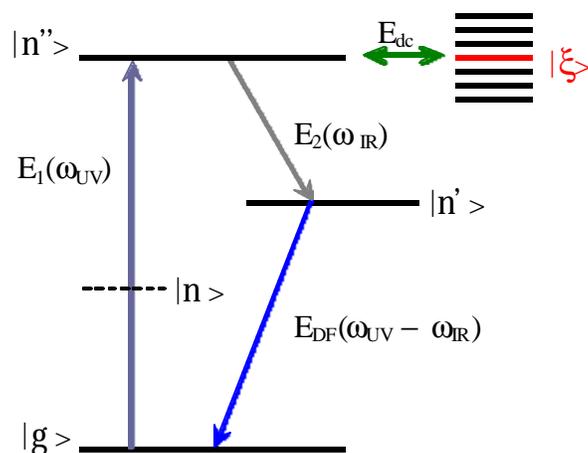


Fig.4.2 - Diagrama esquemático do processo de geração da diferença de frequência em vapor alcalino, induzido por campo elétrico estático.

Na Fig. 4.3 apresentamos um espectro típico da geração da diferença de frequência, em função da dessintonia ($\omega_{UV} - \omega_{16D}$) do feixe UV em relação à energia do estado 16D do rubídio. O espectro observado guarda grande semelhança com os obtidos anteriormente na MQO. As três linhas atômicas do rubídio estão novamente presentes, os picos 16D, $6P_{3/2}$ e 18S. Uma maneira de checar se o feixe no UV está participando da geração do sinal é introduzir um pedaço de vidro antes da entrada do forno aquecido. Quando colocado imediatamente após o filtro 7-54, o sinal desaparece por completo, o que não acontece se o

vidro for introduzido antes do KDP. Isto indica que o sinal gerado é devido a um processo da DF e não de MQO, e que o feixe UV é o responsável pelo sinal gerado.

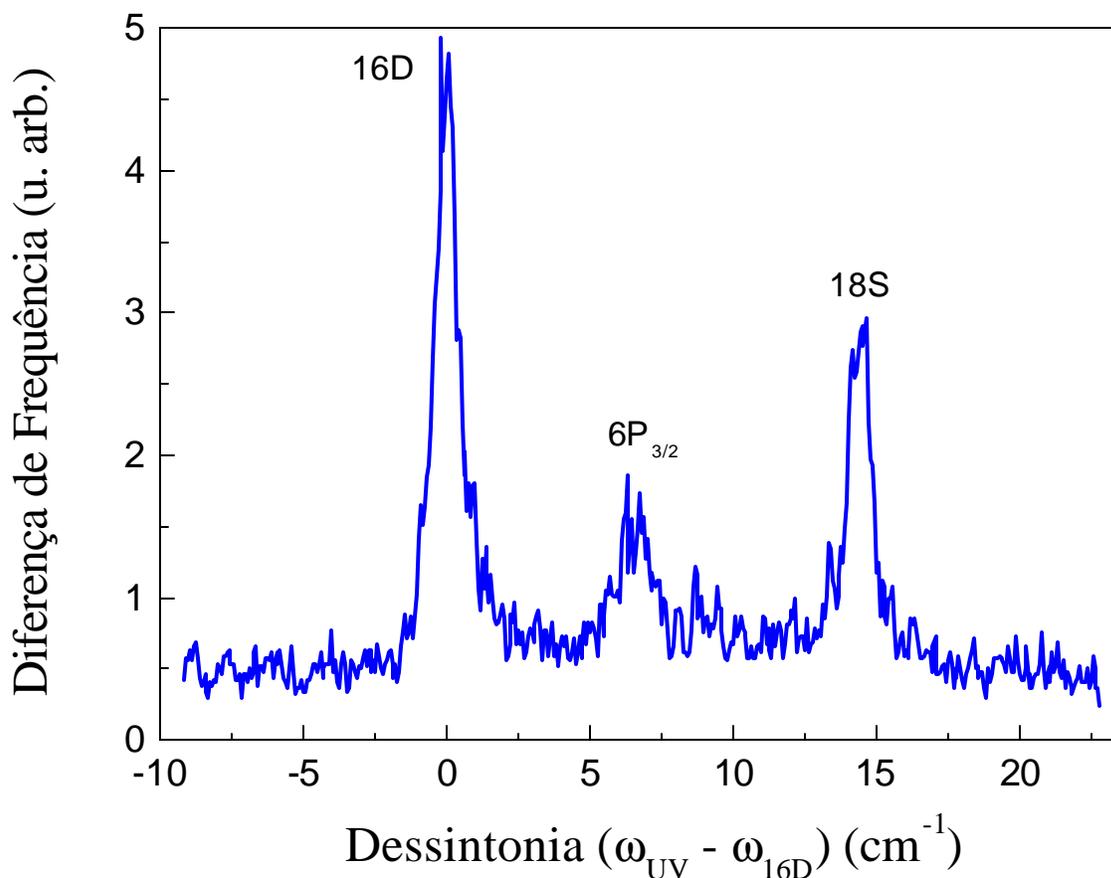


Figura 4.3 – Espectro do sinal de geração da diferença de frequência em vapor de rubídio, em função da diferença de energia ($\omega_{UV} - \omega_{16D}$).

Para obtermos os espectros da DF, variamos o comprimento de onda do feixe fundamental ω_1 do laser de corante, e conseqüentemente sintonizamos a frequência ω_{UV} do feixe dobrado, em torno da energia dos estados de Rydberg 16D e 18S do rubídio, próximo de 33.187cm^{-1} . Para gerar o feixe UV de maneira eficiente é necessário alinhar o cristal de KDP em função da variação da frequência do feixe fundamental ω_1 , para garantir o *phase-matching*. O sinal da DF mostrado na Fig. 4.4 foi medido ajustando-se manualmente o ângulo do cristal de KDP, de forma a maximizar a linha atômica 17P do rubídio. A maneira correta de se obter um espectro completo da geração da diferença de frequência, compreende variar simultaneamente o alinhamento do KDP e a frequência do laser de

corante, de forma a gerar um feixe no UV sempre casado em fase com a sintonização do feixe fundamental vermelho.

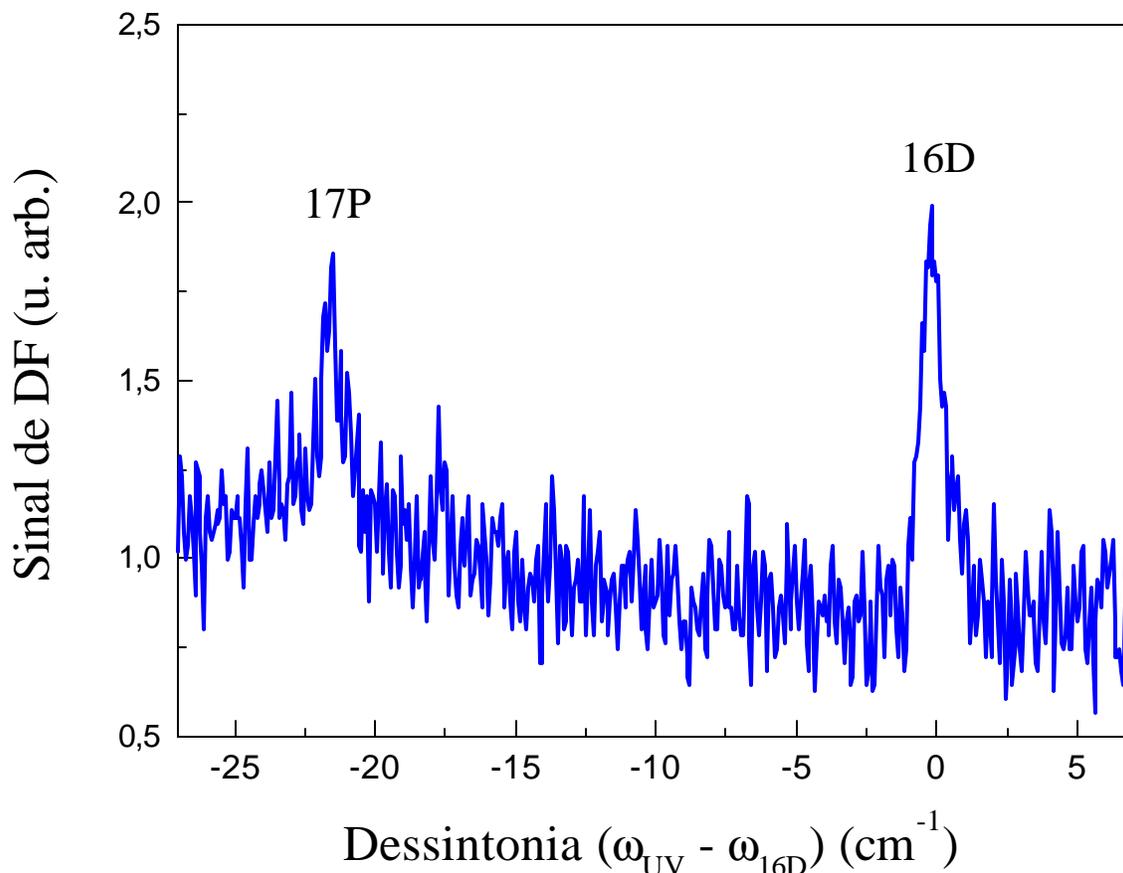


Figura 4.4 – Espectro do sinal da diferença de frequência em vapor de rubídio, em função da dessintonia ($\omega_{UV} - \omega_{16D}$), quando o sinal foi maximizado sobre a linha 17P do rubídio.

Em condições experimentais semelhantes às apresentadas nas medidas da DF, podemos mais facilmente observar a geração de segundo harmônico no vapor alcalino. Na Fig. 4.5, mostramos o espectro do segundo harmônico na presença unicamente do laser de corante, onde notamos uma série de estados de Rydberg do rubídio, ressonantes por dois fótons. Para a medida deste espectro, no esquema da Fig. 4.1 o cristal de KDP estava ausente, e o feixe IR foi bloqueado. Nenhum filtro foi usado na entrada do forno aquecido, sendo o sinal proveniente da célula analisado pelo monocromador na frequência $2\omega_1$, no comprimento de onda em torno de $\lambda_{SH} \approx 301\text{nm}$. O espectro de SH foi medido aproximadamente nas mesmas condições de temperatura que os espectros da DF, em torno

de 220°C. Uma diferença fundamental destes espectros (DF e SH), em relação às medidas de MQO, é o aparecimento do estado de Rydberg 17P, ausente no espectro de mistura de quatro ondas da Fig. 2.5. Em comparação com a DF, no espectro de SH o pico $6P_{3/2}$ do rubídio não aparece.

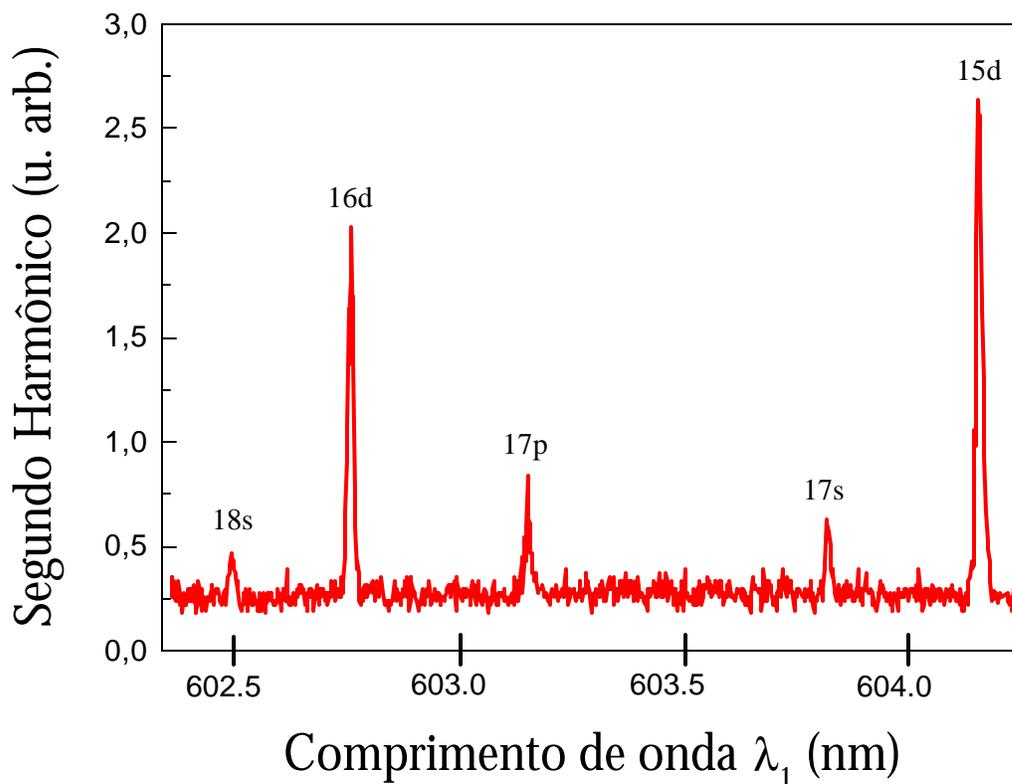


Figura 4.5 – Espectro da geração de segundo harmônico em vapor de rubídio, em função do comprimento de onda do laser de corante. Alguns estados de Rydberg do átomo de rubídio estão visíveis no espectro.

No caso da DF, a excitação do estado 17P do rubídio é possível por um fóton do laser UV a partir do estado fundamental, embora a geração do sinal não linear deve ser proibida na aproximação de dipolo elétrico, devido à transição $17P \rightarrow 6P_{3/2}$. Já os estados de Rydberg 16D e 18S são proibidos de serem acessados por dipolo elétrico, na excitação por um fóton do feixe UV. Para a geração de SH ocorre exatamente o oposto, onde a linha 17P é proibida por transição de dois fótons, embora a emissão de um fóton em $2\omega_1$ não seja proibida na transição $17P \rightarrow 5S$. Os estados 16D e 18S podem ser acessados por dois fótons, enquanto a polarização gerada é proibida de irradiar na transição entre estados de mesma paridade: $18S, 16D \rightarrow 5S$. Para o processo de MQO analisado anteriormente, o

estado de Rydberg $17P$ não aparece nos espectros medidos, pois o mesmo é duplamente proibido: primeiramente na excitação por dois fótons $5S \rightarrow 17P$, e depois na transição de um fóton do laser IR, $17P \rightarrow 6P_{3/2}$.

Temos então a possibilidade de detectar estados de Rydberg do tipo S, P e D nos processos não lineares da DF e SH em vapor alcalino, e estudar o comportamento do sinal gerado em função da frequência dos feixes incidentes, para linhas atômicas com diferentes momentos angulares. Isto foi explorado por Vianna e colaboradores [109] para medir o perfil espacial da geração de segundo harmônico envolvendo estados de Rydberg do rubídio, em um processo ressonante por dois fótons. Neste trabalho, os autores mediram a forma espacial do sinal gerado em presença de um único laser de corante, para duas linhas atômicas do átomo alcalino, os estados $16D$ e $17P$. Diferentes formas espaciais para o sinal gerado foram medidas, em função das linhas atômicas, sendo os resultados experimentais corretamente explicados pelo modelo do campo elétrico estático.

Uma vez que ambos os sinais da DF e SH foram detectados somente em altas densidades de rubídio, poderíamos supor que a hipótese das colisões com mistura dos orbitais atômicos (*l-mixing collisions*) fosse o mecanismo responsável pela observação desses sinais. Para o processo de geração de segundo harmônico, por exemplo, a polarização não linear de segunda ordem poderia irradiar um campo em $2\omega_1$, desde que os estados de Rydberg com diferentes momentos angulares (S, P e D) fossem acoplados entre si, por um potencial dependente da distância inter-nuclear dos átomos envolvidos nas colisões dentro do vapor alcalino.

Por outro lado, a hipótese da geração do campo elétrico estático, devido à fotoionização também deveria ser levada em conta, uma vez que a ionização multifotônica é um processo geralmente presente, quando se trabalha com lasers pulsados intensos. Observando os valores das taxas de relaxação dos níveis de Rydberg obtidas no capítulo 2, pode-se notar que a fotoionização deve ser um mecanismo dominante para o alargamento dessas taxas, pois os estados de Rydberg podem ser ionizados com um único fóton de qualquer um dos feixes de laser incidentes, já que se encontram muito próximos do limiar de ionização do átomo alcalino.

Nas seções seguintes consideramos o modelo do campo elétrico estático como o mecanismo responsável pela ocorrência do sinal não linear da diferença de frequência em vapor de rubídio, com base nos trabalhos anteriores para a geração de SH [109,110].

Conforme veremos adiante, o sinal não linear da DF pode ser descrito por uma suscetibilidade efetiva de terceira ordem, a qual pode ser calculada usando-se o formalismo canônico das suscetibilidades não lineares. Podemos prever a forma espacial do sinal da DF e comparar com os resultados da literatura. Apresentamos também na próxima seção uma descrição um pouco mais detalhada sobre o campo elétrico estático induzido no sistema atômico e estimamos sua amplitude.

4.3 – Modelo Teórico

O Hamiltoniano do sistema atômico pode ser escrito, na presença de um campo elétrico estático \vec{E}_{dc} , como a soma de três termos na aproximação semi-clássica:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} + \hat{C} \quad , \quad (4.1)$$

onde \hat{H}_0 descreve o sistema na ausência dos campos e \hat{V} é a interação dipolar do átomo com os lasers. O terceiro termo em (4.1) é o Hamiltoniano de interação com o campo estático, o qual irá acoplar os estados excitados $|n\rangle$ com um estado $|\xi\rangle$ de paridade diferente, como está esquematicamente representado na Fig. 4.2. Este estado particular deve estar o mais próximo em energia do estado excitado $|n\rangle$, e ter paridade oposta a este nível. Consideramos que o acoplamento descrito pelo termo adicional de interação é do tipo dipolar: $\hat{C} = -\hat{\mathbf{m}} \vec{E}_{dc}$, e mais adiante faremos algumas considerações sobre o campo elétrico estático presente no sistema. O processo de geração da diferença de frequência pode ser descrito por uma suscetibilidade efetiva de terceira ordem, envolvendo um campo estático, de forma semelhante a um processo de mistura de onda.

Para a obtenção da polarização gerada no processo não linear de terceira ordem, utilizamos a teoria geral das suscetibilidades não lineares [8, 49]. A suscetibilidade atômica de terceira ordem para um meio livre de perdas, formado por átomos idênticos, estacionários e não interagentes, pode ser escrita como:

$$\mathbf{C}_{ijkl}^{(3)}(-\mathbf{w}_0; \mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \mathbf{w}_3) = \frac{(-1)^3 N}{3! \mathbf{e}_0 \hbar^3} \cdot \mathbf{S}_T \sum_{g, n, n', n''} \mathbf{r}_{gg}^0 \frac{\langle g | Q_i | n \rangle \langle n | Q_j | n'' \rangle \langle n'' | Q_k | n' \rangle \langle n' | Q_l | g \rangle}{D(g, n, n', n''; \mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \mathbf{w}_3)} \quad , \quad (4.2)$$

onde no denominador do somatório estão as dessintonias dos campos com as transições atômicas:

$$D(g \ n \ n' \ n''; \mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \mathbf{w}_3) = (\mathbf{w}_{gn} + \mathbf{w}_1 + \mathbf{w}_2 + \mathbf{w}_3) \cdot (\mathbf{w}_{gn''} + \mathbf{w}_2 + \mathbf{w}_3) \cdot (\mathbf{w}_{gn'} + \mathbf{w}_3) \quad . \quad (4.3)$$

A densidade atômica é representada por N , enquanto Q_m é a componente cartesiana do dipolo elétrico. As frequências de Bohr das transições entre os estados $|g\rangle$ e $|n\rangle$ são \mathbf{w}_{gn} . A população de equilíbrio do estado fundamental do sistema é \mathbf{r}_{gg}^0 . A polarização não linear é gerada na frequência: $-\mathbf{w}_0 = (\mathbf{w}_1 + \mathbf{w}_2 + \mathbf{w}_3)$, enquanto o operador de permutação global dos índices do tensor foi representado por \mathbf{S}_T . Este operador atuará na suscetibilidade, de maneira que a expressão (4.1) precisa ser somada sobre todas as possíveis permutações dos índices ($i\mathbf{w}_0, j\mathbf{w}_1, k\mathbf{w}_2, l\mathbf{w}_3$); ou seja, trocando-se aos pares as componentes das polarizações e as frequências dos campos presentes no sistema. Em termos das frequências dos campos presentes na Fig. 4.5, temos que: $\mathbf{w}_1 = \mathbf{w}_{UV}$ (laser de corante dobrado), $\mathbf{w}_2 = 0$ (campo estático) e $\mathbf{w}_3 = -\mathbf{w}_{IR}$ (laser Nd:YAG). Portanto, o sinal não linear é gerado na frequência: $-\mathbf{w}_0 = (\mathbf{w}_{UV} + 0 - \mathbf{w}_{IR})$.

Seguindo as notações de teoria de grupo da Ref. [49], reescrevemos a suscetibilidade não linear responsável pela DF da seguinte forma:

$$\mathbf{C}_{DF}^{(3)}[-(\mathbf{w}_{UV} - \mathbf{w}_{IR}); \mathbf{w}_{UV}, 0, -\mathbf{w}_{IR}] = \frac{N}{\mathbf{e}_0 \hbar^3} \cdot \sum_g \mathbf{r}_{gg}^0 \mathbf{M}_{DF} \equiv \frac{N}{\mathbf{e}_0 \hbar^3} \cdot \overline{\mathbf{M}}_{DF} \quad , \quad (4.4)$$

onde a suscetibilidade normalizada pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{M}}_{DF} = & \frac{e^4}{9} \cdot \sum_{n, n', n''} \langle gS|r|nP \rangle \cdot \langle n'P|r|gS \rangle \times \\ & \times \left\{ \langle nP|r|n''S \rangle \cdot \langle n''S|r|n'P \rangle \cdot \Phi(nP, n''S, n'P) + \frac{4}{5} \cdot \langle nP|r|n''D \rangle \cdot \langle n''D|r|n'P \rangle \cdot \Phi(nP, n''D, n'P) \right\} \end{aligned} \quad . \quad (4.5)$$

Na expressão (4.5), os fatores numéricos (1/9) e (4/45) resultam do cálculo dos coeficientes de Clebsch-Gordan envolvendo os estados excitados, $|n''S\rangle$ ou $|n''D\rangle$ do átomo alcalino e coincidem com nossos cálculos anteriores para o sinal de mistura de quatro ondas, conforme se pode verificar na equação (2.46) do capítulo 2. Os termos que dão os

fatores de frequência e o caráter vetorial ao tensor suscetibilidade, são representados por $\Phi(nP, n''S, n'P)$ e $\Phi(nP, n''D, n'P)$, conforme o estado excitado intermediário seja $|n''S\rangle$ ou $|n''D\rangle$, respectivamente. Estes fatores de frequência podem ser escritos em função do momento angular K_2 dos estados excitados $|n''S\rangle$ e $|n''D\rangle$:

$$\begin{aligned}\Phi(nP, n''S, n'P) &= 3 \cdot F(K_2 = 0) \quad , \\ \Phi(nP, n''D, n'P) &= \frac{3\sqrt{5}}{2} \cdot F(K_2 = 2) \quad ,\end{aligned}\quad (4.6)$$

onde a função $F(K_2)$ tem a seguinte forma analítica:

$$\begin{aligned}F(K_2) &= \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{UV} + \mathbf{n}_{IR})(\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_{IR})} \cdot \left\{ \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_1)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_2 \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_3 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{IR})} + \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_1)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_3 \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_2 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n)} \right\} + \\ &\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{UV} + \mathbf{n}_{IR})(\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_{UV})} \cdot \left\{ \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_3)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_2 \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_1 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_{UV})} + \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_2)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_3 \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_1 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n)} \right\} + \\ &\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{UV} + \mathbf{n}_{IR})(\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_{UV} + \mathbf{n}_{IR})} \cdot \left\{ \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_3)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_1 \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_2 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_{UV})} + \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_2)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_1 \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_3 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{IR})} \right\} + \\ &\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} + \mathbf{n}_{UV})(\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_{IR})} \cdot \left\{ \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_1 \times \hat{\epsilon}_0^*)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_2 \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_3 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{IR})} + \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_1 \times \hat{\epsilon}_0^*)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_3 \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_2 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n)} \right\} + \\ &\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{IR})(\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})} \cdot \left\{ \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_3 \times \hat{\epsilon}_1)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_2 \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_0^* \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})} + \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_2 \times \hat{\epsilon}_1)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_3 \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_0^* \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n)} \right\} + \\ &\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'}) (\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_{UV})} \cdot \left\{ \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_3 \times \hat{\epsilon}_1)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_0^* \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_2 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})} + \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_2 \times \hat{\epsilon}_1)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_0^* \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_3 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{IR})} \right\} + \\ &\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'}) (\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_{IR})} \cdot \left\{ \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_3 \times \hat{\epsilon}_2)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_0^* \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_1 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})} + \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_2 \times \hat{\epsilon}_3)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_0^* \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_1 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_{UV})} \right\} + \\ &\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{IR})(\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_{IR})} \cdot \left\{ \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_3 \times \hat{\epsilon}_2)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_1 \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_0^* \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})} + \frac{\left(\left((\hat{\epsilon}_2 \times \hat{\epsilon}_3)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_1 \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_0^* \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_{UV})} \right\} +\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} + \mathbf{n}_{UV})(\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_{UV})} \cdot \left\{ \frac{\left(\left(\hat{\epsilon}_3 \times \hat{\epsilon}_0^* \right)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_1^{(1)} \times \hat{\epsilon}_2 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})} + \frac{\left(\left(\hat{\epsilon}_2 \times \hat{\epsilon}_0^* \right)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_1^{(1)} \times \hat{\epsilon}_3 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{IR})} \right\} + \\
& \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} + \mathbf{n}_{UV})(\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})} \cdot \left\{ \frac{\left(\left(\hat{\epsilon}_3 \times \hat{\epsilon}_0^* \right)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_2^{(1)} \times \hat{\epsilon}_1 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})} + \frac{\left(\left(\hat{\epsilon}_2 \times \hat{\epsilon}_0^* \right)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_3^{(1)} \times \hat{\epsilon}_1 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n)} \right\} + \\
& \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'}) (\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_{UV} + \mathbf{n}_{IR})} \cdot \left\{ \frac{\left(\left(\hat{\epsilon}_1 \times \hat{\epsilon}_2 \right)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_0^* \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_3 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{IR})} + \frac{\left(\left(\hat{\epsilon}_1 \times \hat{\epsilon}_3 \right)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_0^* \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_2 \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_{UV})} \right\} + \\
& \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{IR})(\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_{UV})} \cdot \left\{ \frac{\left(\left(\hat{\epsilon}_1 \times \hat{\epsilon}_2 \right)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_3 \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_0^* \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n)} + \frac{\left(\left(\hat{\epsilon}_1 \times \hat{\epsilon}_3 \right)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_2 \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_0^* \right)_0^{(0)}}{(\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_{UV})} \right\} +
\end{aligned} \tag{4.7}$$

onde $\mathbf{n}_n = \mathbf{w}_{gn}/2\pi c$, $\mathbf{n}_{n'} = \mathbf{w}_{gn'}/2\pi c$, $\mathbf{n}_{n''} = \mathbf{w}_{gn''}/2\pi c$, são as frequências de Bohr entre o estado fundamental atômico $|gS\rangle$ e os estados excitados $|nP\rangle$, $|n'P\rangle$, $|n''S\rangle$ e $|n''D\rangle$, em unidades de número de onda. As frequências dos lasers foram escritas como: $\mathbf{n}_{UV} = \mathbf{w}_{UV}/2\pi c$, $\mathbf{n}_{IR} = \mathbf{w}_{IR}/2\pi c$.

A função $F(K_2)$ é responsável pelas ressonâncias atômicas através dos denominadores de frequências, além de conter a dependência espacial do sinal gerado em relação aos vetores de polarização dos campos. O vetor de polarização $\hat{\epsilon}_0^*$ representa a polarização do sinal gerado na diferença de frequência. Já $\hat{\epsilon}_1 = \hat{\epsilon}_{UV}$ é a polarização do feixe de laser UV, enquanto $\hat{\epsilon}_2 = \hat{\epsilon}_S$ dá o vetor de polarização do campo elétrico estático. Por fim, $\hat{\epsilon}_3 = \hat{\epsilon}_{IR}$ é a polarização do feixe IR.

No Apêndice C, apresentamos a álgebra dos produtos tensoriais entre os vetores de polarização dos campos, o que permite simplificar a forma complicada da função $F(K_2)$. Como se sabe, a suscetibilidade de terceira ordem, $\mathbf{c}^{(3)}$, possui 48 componentes [7], as quais não são todas independentes entre si. De fato, os termos da suscetibilidade responsável pela DF podem ser agrupados aos pares, resultando nas 24 componentes em (4.7).

Podemos escrever, de forma compacta, uma polarização não linear responsável pela geração da diferença de frequência, através de uma expressão analítica que envolve a permutação do produto escalar entre os três campos presentes no vapor atômico:

$$\bar{P}_{DF} = \mathbf{C}_a^{(3)} \bar{E}_1(\mathbf{w}_{UV}) [\bar{E}_{dc} \circ \bar{E}_2^*(\mathbf{w}_{IR})] + \mathbf{C}_b^{(3)} \bar{E}_{dc} [\bar{E}_1(\mathbf{w}_{UV}) \circ \bar{E}_2^*(\mathbf{w}_{IR})] + \mathbf{C}_c^{(3)} \bar{E}_2^*(\mathbf{w}_{IR}) [\bar{E}_{dc} \circ \bar{E}_1(\mathbf{w}_{UV})] \quad (4.8)$$

onde $\mathbf{C}_i^{(3)}$ ($i = a, b, c$) são componentes independentes da suscetibilidade de terceira ordem, para o processo não linear de geração da diferença de frequência. Em particular, temos que $\mathbf{C}_a^{(3)}$ governa a geração do sinal não linear com polarização paralela ao feixe UV, enquanto $\mathbf{C}_b^{(3)}$ é responsável pelo sinal gerado com polarização paralela ao campo elétrico estático. Finalmente $\mathbf{C}_c^{(3)}$ responde pelo sinal gerado paralelo ao feixe IR. Na seção seguinte daremos uma descrição mais detalhada sobre a criação do campo elétrico estático, \bar{E}_{dc} .

As componentes da suscetibilidade têm denominadores diferentes envolvendo termos ressonantes e não ressonantes com os feixes de laser incidentes, relacionados aos vários níveis atômicos envolvidos no processo não linear, e são dadas, em unidades CGS, como:

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_a^{(3)} &= \frac{Ne^4 a_o^4}{h^3 c^3} \left[\sum_{n'p, n'd, np} \frac{R_{gn'} R_{n'n'} R_{n''n} R_{ng}}{45} (-2\mathbf{f}_0 + 3\mathbf{f}_1 + 3\mathbf{f}_2) + \sum_{n'p, n's, np} \frac{R_{gn'} R_{n'n''} R_{n''n} R_{ng}}{9} (\mathbf{f}_0) \right] \\ \mathbf{C}_b^{(3)} &= \frac{Ne^4 a_o^4}{h^3 c^3} \left[\sum_{n'p, n'd, np} \frac{R_{gn'} R_{n'n'} R_{n''n} R_{ng}}{45} (3\mathbf{f}_0 - 2\mathbf{f}_1 + 3\mathbf{f}_2) + \sum_{n'p, n's, np} \frac{R_{gn'} R_{n'n''} R_{n''n} R_{ng}}{9} (\mathbf{f}_1) \right] \\ \mathbf{C}_c^{(3)} &= \frac{Ne^4 a_o^4}{h^3 c^3} \left[\sum_{n'p, n'd, np} \frac{R_{gn'} R_{n'n'} R_{n''n} R_{ng}}{45} (3\mathbf{f}_0 + 3\mathbf{f}_1 - 2\mathbf{f}_2) + \sum_{n'p, n's, np} \frac{R_{gn'} R_{n'n''} R_{n''n} R_{ng}}{9} (\mathbf{f}_2) \right] \end{aligned} \quad (4.9)$$

onde os elementos radiais de dipolo elétrico são representados por R_{ij} em unidades atômicas, ou raios de Bohr (a_0).

Os fatores de frequência das suscetibilidades são definidos do seguinte modo:

$$\begin{aligned}
\mathbf{f}_0 &= \left[\frac{1}{(\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{IR})} + \frac{1}{\mathbf{n}_n} \right] \cdot \left[\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{UV} + \mathbf{n}_{IR}) \cdot (\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_{IR})} + \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} + \mathbf{n}_{UV}) \cdot (\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_{IR})} \right] + \\
&\quad \left[\frac{1}{(\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})} + \frac{1}{(\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_{UV})} \right] \cdot \left[\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} \cdot (\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_{IR}))} + \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{IR}) \cdot (\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_{IR})} \right] , \\
\mathbf{f}_1 &= \frac{1}{(\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_{UV})} \cdot \left[\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{UV} + \mathbf{n}_{IR}) \cdot (\mathbf{n}_n)} + \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{IR}) \cdot (\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_{UV})} \right] + \\
&\quad \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{UV} + \mathbf{n}_{IR})} \cdot \left[\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{UV} + \mathbf{n}_{IR}) \cdot (\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{IR})} + \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} \cdot (\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_{UV}))} \right] + \\
&\quad \frac{1}{(\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})} \cdot \left[\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{IR}) \cdot (\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})} + \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} + \mathbf{n}_{UV}) \cdot (\mathbf{n}_n)} \right] + \\
&\quad \frac{1}{(\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_{UV})} \cdot \left[\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} \cdot (\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR}))} + \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} + \mathbf{n}_{UV}) \cdot (\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{IR})} \right] , \\
\mathbf{f}_2 &= \frac{1}{(\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_{UV})} \cdot \left[\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{UV} + \mathbf{n}_{IR}) \cdot (\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_{UV})} + \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{IR}) \cdot (\mathbf{n}_n)} \right] + \\
&\quad \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{UV} + \mathbf{n}_{IR})} \cdot \left[\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{UV} + \mathbf{n}_{IR}) \cdot (\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_{UV})} + \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} \cdot (\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{IR}))} \right] + \\
&\quad \frac{1}{(\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})} \cdot \left[\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} - \mathbf{n}_{IR}) \cdot (\mathbf{n}_n)} + \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} + \mathbf{n}_{UV}) \cdot (\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})} \right] + \\
&\quad \frac{1}{(\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_{UV})} \cdot \left[\frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} \cdot (\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{IR}))} + \frac{1}{(\mathbf{n}_{n'} + \mathbf{n}_{UV}) \cdot (\mathbf{n}_n + \mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})} \right] . \tag{4.10}
\end{aligned}$$

Se os dois feixes de laser incidentes tiverem frequências próximas dos estados atômicos esquematizados na Fig. 4.2, os dois últimos fatores de frequência em (4.10) terão denominadores ressonantes para o processo da DF descrito aqui e podem ser destacados como:

$$\begin{aligned}
\mathbf{f}_1 &\approx (\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_{UV})^{-1} \cdot [\mathbf{n}_{n'} - (\mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})]^{-1} \cdot \mathbf{n}_n^{-1} , \\
\mathbf{f}_2 &\approx (\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_{UV})^{-1} \cdot [\mathbf{n}_{n'} - (\mathbf{n}_{UV} - \mathbf{n}_{IR})]^{-1} \cdot (\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_{UV})^{-1} . \tag{4.11}
\end{aligned}$$

A polarização não linear (4.8) depende dos fatores de frequência presentes nas componentes das suscetibilidades (4.10) e das polarizações dos lasers incidentes na amostra. Como o sinal da DF é proporcional ao módulo ao quadrado da polarização de terceira ordem, temos que o sinal não linear gerado poderá apresentar diferentes perfis espaciais, dependendo das frequências e dos vetores de polarização dos lasers incidentes na amostra atômica. Para verificarmos isto, consideramos a polarização do campo estático como radial, e analisamos duas possíveis configurações de polarização entre os outros campos.

No primeiro caso, consideramos que os campos incidentes, $\vec{E}_1(\omega_{UV})$ e $\vec{E}_2(\omega_{IR})$, são linearmente polarizados ao longo do eixo x , de forma que os vetores de polarização são: $\hat{e}_{UV} = \hat{e}_{IR} = \hat{e}_x$, $\hat{e}_s = \hat{e}_r = \cos \mathbf{j} \hat{e}_x + \sin \mathbf{j} \hat{e}_y$. Logo, o padrão espacial da polarização não linear gerada é:

$$\vec{P}_{DF}^{(//)} = \mathbf{C}_a^{(3)} E_1(\mathbf{w}_{UV}) \cdot E_{dc} \cdot E_2^*(\mathbf{w}_{IR}) \cdot \left[(1 + R_c) \cos \mathbf{j} \hat{e}_x + R_b (\cos \mathbf{j} \hat{e}_x + \sin \mathbf{j} \hat{e}_y) \right] \quad , \quad (4.12)$$

onde \mathbf{j} é o ângulo azimutal em torno do eixo z de propagação dos feixes, e as razões entre as suscetibilidades não lineares são definidas como:

$$R_b = \frac{\mathbf{C}_b^{(3)}}{\mathbf{C}_a^{(3)}} \quad , \quad R_c = \frac{\mathbf{C}_c^{(3)}}{\mathbf{C}_a^{(3)}} \quad . \quad (4.13)$$

A forma espacial esperada para a intensidade do sinal da diferença de frequência é então proporcional ao módulo ao quadrado da polarização não linear:

$$I_{DF}^{(//)} \propto \left| \mathbf{C}_a^{(3)} \right|^2 I_1(\mathbf{w}_{UV}) \cdot I_2(\mathbf{w}_{IR}) \cdot |E_{dc}|^2 \cdot \left\{ [1 + R_b + R_c]^2 \cdot \cos^2 \mathbf{j} + R_b^2 \cdot \sin^2 \mathbf{j} \right\} \quad , \quad (4.14)$$

onde diferentes formas espaciais podem ser geradas, em função das razões, R_b e R_c , entre as suscetibilidades não lineares, conforme veremos mais adiante.

No outro caso, temos que os campos incidentes são linearmente polarizados, mas ortogonais entre si, estando $\vec{E}_2(\omega_{IR})$ ao longo do eixo x , enquanto o campo $\vec{E}_1(\omega_{UV})$ está ao longo do eixo y . Para o campo elétrico estático, \vec{E}_{dc} , mantivemos a polarização radial anterior. Segue então que: $\hat{e}_{IR} = \hat{e}_x$, $\hat{e}_{UV} = \hat{e}_y$ e $\hat{e}_s = \hat{e}_r = \cos \mathbf{j} \hat{e}_x + \sin \mathbf{j} \hat{e}_y$, do que resulta:

$$\vec{P}_{DF}^{(\perp)} = \mathbf{C}_a^{(3)} E_1(\mathbf{w}_{UV}) \cdot E_{dc} \cdot E_2^*(\mathbf{w}_{IR}) \cdot [R_c \sin \mathbf{j} \hat{e}_x + \cos \mathbf{j} \hat{e}_y] \quad , \quad (4.15)$$

$$I_{DF}^{(\perp)} \propto |\mathbf{C}_a^{(3)}|^2 I_1(\mathbf{w}_{UV}) \cdot I_2(\mathbf{w}_{IR}) \cdot |E_{dc}|^2 \cdot \{ R_c^2 \cdot \sin^2 \mathbf{j} + \cos^2 \mathbf{j} \} \quad . \quad (4.16)$$

O cálculo anterior também pode descrever processos envolvendo a soma de frequências. Em particular, obtemos a geração de segundo harmônico, quando, nas equações (4.2) e (4.3) tivermos $\mathbf{w}_1 = \mathbf{w}_2$, correspondendo à absorção de dois fótons do laser de corante, e $\mathbf{w}_3 = 0$ para o campo estático. Neste caso, o sinal de SH é gerado na frequência: $-\mathbf{w}_0 = (2\mathbf{w}_1 + 0)$, resultando em uma suscetibilidade de terceira ordem: $\mathbf{C}_{SH}^{(3)}[-2\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_1, \mathbf{w}_1, 0]$.

No processo da geração de SH, o campo estático contribui para a suscetibilidade de terceira ordem, quebrando a simetria dos estados excitados envolvidos, e permitindo que a polarização gerada em $2\omega_1$ irradie o sinal de segundo harmônico, semelhante a um processo de mistura de ondas comum, conforme está esquematizado na Fig. 4.6.

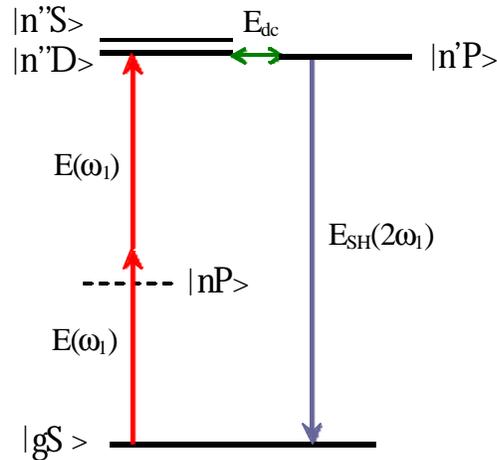


Fig.4.6 - Diagrama esquemático do processo de geração de segundo harmônico em vapor atômico, induzido por campo elétrico estático.

De forma muito semelhante à equação (4.8), a polarização não linear responsável pela emissão do campo de segundo harmônico, pode ser escrita como:

$$\vec{P}_{SH} = \mathbf{c}_1 \vec{E}(\mathbf{w}_1) \cdot [\vec{E}(\mathbf{w}_1) \circ \vec{E}_{dc}] + \mathbf{c}_2 \vec{E}_{dc} \cdot [\vec{E}(\mathbf{w}_1) \circ \vec{E}(\mathbf{w}_1)] \quad , \quad (4.17)$$

onde χ_1 e χ_2 são as componentes independentes do tensor suscetibilidade que governam a geração de SH. Essas componentes têm diferentes denominadores envolvendo termos ressonantes e não ressonantes com o feixe de laser incidente, e podem ser escritas, em unidades CGS, como:

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1 &= \frac{Ne^4 a_o^4}{h^3 c^3} \left[\sum_{n'p, n''d, np} \frac{R_{gn'} R_{n'n''} R_{n''n} R_{ng}}{45} (6f_0 + f_1 + f_2) + \sum_{n'p, n''s, np} \frac{R_{gn'} R_{n'n''} R_{n''n} R_{ng}}{9} (f_1 + f_2) \right], \\ \mathbf{c}_2 &= \frac{Ne^4 a_o^4}{h^3 c^3} \left[\sum_{n'p, n''d, np} \frac{R_{gn'} R_{n'n''} R_{n''n} R_{ng}}{45} (-2f_0 + 3f_1 + 3f_2) + \sum_{n'p, n''s, np} \frac{R_{gn'} R_{n'n''} R_{n''n} R_{ng}}{9} (f_0) \right] \end{aligned} \quad (4.18)$$

Nestas expressões, R_{ij} são novamente os elementos radiais de dipolo elétrico, enquanto N é a densidade atômica da amostra. Os diferentes fatores de frequências f_i podem ser escritos como:

$$\begin{aligned} f_0 &= [(\mathbf{n}_{n'} - 2\mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_{n''} - 2\mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_1)]^{-1} + [\mathbf{n}_{n'}(\mathbf{n}_{n''} - 2\mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_1)]^{-1} + [(\mathbf{n}_{n'} + \mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_{n''} + 2\mathbf{n}_1)\mathbf{n}_n]^{-1} + \\ &\quad [(\mathbf{n}_{n'} + \mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_{n''} + 2\mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_n + 2\mathbf{n}_1)]^{-1} \\ f_1 &= [(\mathbf{n}_{n'} - 2\mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_1)]^{-1} + [(\mathbf{n}_{n'} + \mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_1)\mathbf{n}_n]^{-1} + [\mathbf{n}_{n'}(\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_1)]^{-1} + \\ &\quad [(\mathbf{n}_{n'} + \mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_n + 2\mathbf{n}_1)]^{-1} \\ f_2 &= [(\mathbf{n}_{n'} - 2\mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_1)\mathbf{n}_n]^{-1} + [(\mathbf{n}_{n'} + \mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_{n''} - \mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_1)]^{-1} + [(\mathbf{n}_{n'} + \mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_n - \mathbf{n}_1)]^{-1} + \\ &\quad [\mathbf{n}_{n'}(\mathbf{n}_{n''} + \mathbf{n}_1)(\mathbf{n}_n + 2\mathbf{n}_1)]^{-1} \end{aligned} \quad (4.19)$$

onde a frequência do laser de excitação está em unidades de número de onda: $\mathbf{n}_l = \mathbf{w}_l/2\pi c$.

Observando as expressões (4.17), (4.18) e (4.19) para a geração de segundo harmônico, induzida pelo modelo do campo elétrico estático, vemos que elas correspondem às equações obtidas por Bethune em [50] para a teoria da geração de SH em vapores atômicos com feixes de laser focalizados. Nesta referência, o modelo do campo elétrico estático é apresentado, e processos de ordens superiores da expansão multipolar, como quadrupolo elétrico e dipolo magnético também são analisados.

4.3.1 – Estimativa do campo elétrico estático induzido

Para concluirmos esta seção, avaliamos a amplitude do campo elétrico estático induzido, o qual pode ser o responsável pela observação do sinal não linear da diferença de frequência. É suposto que o campo elétrico gerado seja radialmente polarizado, em virtude do movimento radial dos fotoelétrons livres gerados no vapor atômico pela fotoionização [50]. Essa hipótese baseia-se em um modelo de difusão dos fotoelétrons criados no processo de ionização.

Os passos necessários para determinar-se a amplitude do campo elétrico induzido por ionização são: i) obter a distribuição inicial de fotoelétrons e íons gerados pelos feixes de laser de excitação; ii) avaliar a separação das cargas íons-elétrons, devido ao movimento difusivo dos portadores de carga. Esta distribuição de cargas separadas espacialmente dá origem então ao campo elétrico estático, o qual pode ser estimado através do uso da lei de Gauss na direção radial [110,111]:

$$E_{ac}(r,t) = \frac{4\pi e}{r} \int_0^r [N_i(r',0) - N_e(r',t)] r' dr' \quad , \quad (4.20)$$

onde a amplitude do campo elétrico está em unidades *CGS*, as distribuições de íons e fotoelétrons formadas no instante de tempo t após a excitação e ionização pelos fótons incidentes são representadas por: $N_i(r',0)$ e $N_e(r',t)$, respectivamente. Em geral para os átomos alcalinos, os íons são mais lentos do que os fotoelétrons e portanto, o movimento iônico pode ser desprezado, resultando que: $N_i(r',t) = N_i(r',0)$.

Nestas referências [110, 111], Kim e colaboradores analisaram o desenvolvimento temporal da amplitude do campo estático induzido na geração de segundo harmônico, em função da duração temporal do laser de excitação. Os autores mostraram que o crescimento do campo elétrico estático induzido dá-se em intervalos de tempo muito curtos, para pulsos de excitação de femtosegundos ou picosegundos. Para lasers de nanosegundos, a amplitude do campo induzido atinge um valor máximo ao longo da duração do pulso, e sofre uma saturação dependendo da intensidade do laser incidente na amostra.

A estimativa da distribuição inicial de íons induzidos na diferença de frequência pode ser feita, conhecendo-se a densidade atômica do vapor alcalino e as potências dos lasers incidentes. Além do mais precisamos ter as seções de choque de ionização por dois

fótons dos estados atômicos do rubídio. Para a geração da diferença de frequência observada para as linhas atômicas 18S e 16D na Fig.4.3, acreditamos que o processo de formação do campo elétrico estático deva-se à fotoionização de estados nP próximos dos estados de Rydberg. Ambos os lasers incidentes podem induzir ionização. Embora o feixe UV também possa ionizar o rubídio por dois fótons, as seções de choque devem ser menores, em relação à ionização induzida pelo feixe IR, uma vez que as seções de fotoionização são maiores quanto mais próximo do limiar de ionização estiverem os lasers de excitação [112]. Supondo que o feixe IR ionize o estado 17P do rubídio, temos neste caso que os fotoelétrons produzidos devem ter um excesso de energia cinética, acima do limiar de ionização, em torno de: $E_k = [\hbar(\mathbf{w}_{UV} + \mathbf{w}_{IR}) - E_{ion}] \cong 1,1 \text{ eV} = 1,76 \times 10^{-12} \text{ erg}$, sendo que um provável processo de ionização do átomo alcalino pode ser: $Rb(17P) + \hbar\mathbf{w}_{IR} = Rb^+ + e^-(1,1 \text{ eV})$.

Para o processo de ionização do vapor de rubídio, mediado pela presença dos dois feixes de laser, $I_1(\omega_{UV})$ e $I_2(\omega_{IR})$, podemos estimar a ordem de grandeza das distribuições iniciais de íons e elétrons livres, usando a seguinte relação [113]:

$$N_i(0) = N_e(0) = N \cdot \mathbf{s}^{(2)} \int I_1(r,t) \cdot I_2(r,t) dt \approx N \cdot \mathbf{t} \cdot \mathbf{s}^{(2)} \cdot \langle F_1(\mathbf{w}_{UV}) \cdot F_2(\mathbf{w}_{IR}) \rangle \quad , \quad (4.21)$$

onde $\mathbf{t} \gg 10 \text{ ns}$ é a largura dos pulsos incidentes, supostamente iguais. A densidade atômica de rubídio foi tipicamente dá ordem de $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, e o fluxo de fótons incidentes [fótons/($\text{cm}^2 \times \text{seg.}$)] para os dois feixes de laser são representados por: $F_1(\mathbf{w}_{UV})$ e $F_2(\mathbf{w}_{IR})$.

Embora não tenhamos as seções de choque de ionização por dois fótons para o rubídio, podemos obter estimativas para o césio usando-se as referências [113] e [114], em diferentes frequências de excitação. O valor típico para a seção de choque de dois fótons não ressonante do césio é de aproximadamente: $\mathbf{s}^{(2)} = 10^{-49} \text{ cm}^4/\text{seg}$. Consideramos que, para os estados 16D e 18S do rubídio, os valores típicos para $\mathbf{s}^{(2)}$ devam ser próximos do césio, uma vez que os potenciais de ionização destes átomos são bastante semelhantes: $E_{ion}(\text{Cs}) = 31.406,71 \text{ cm}^{-1}$, $E_{ion}(\text{Rb}) = 33.691,10 \text{ cm}^{-1}$, sendo estes valores de seção de choque as contribuições não ressonantes para a fotoionização. Para o estado 17P, no entanto, devemos ter valores maiores para $\mathbf{s}^{(2)}$, uma vez que o feixe UV é ressonante com este nível na transição direta de um fóton a partir do estado fundamental.

A densidade inicial de íons produzida pelos dois feixes de excitação, não ressonantes, foi estimada em torno de $N_i(0) \cong 3,5 \times 10^{12}$ íons/cm³, usando (4.21). Isso corresponde a aproximadamente 0,5% dos átomos ionizados no vapor atômico. Tipicamente as intensidades de pico dos lasers de excitação foram: $I_1(\omega_{UV}) = 10^7$ W/cm² e $I_2(\omega_{IR}) = 10^9$ W/cm².

Podemos relacionar a distribuição inicial de íons gerados com a amplitude máxima do campo elétrico estático, através de uma expressão simples [115]:

$$E_s(0) = 1.8 \times 10^3 (E_k)^{2/3} (N_i / r_o) \quad , \quad (4.22)$$

onde E_k é a energia cinética dos elétrons livres (em ergs), N_i é a distribuição inicial de íons no vapor (cm⁻³), enquanto r_o é a cintura do feixe no foco (em cm).

Para uma cintura mínima dos feixes de laser de excitação, em torno de $r_o = 5 \times 10^{-3}$ cm, temos uma amplitude de campo elétrico estático de aproximadamente 2,32 kV/cm, se usarmos a equação (4.22). Podemos encontrar algumas estimativas para o módulo do campo estático, gerado no processo de segundo harmônico, nas referências [103] e [115], estando os valores de campo na faixa entre 2 kV/cm e 50 kV/cm, para diferentes vapores atômicos e através de ionização de três fótons do laser de excitação. Okada e colaboradores [103] observaram que somente para amplitudes de campos elétricos acima de 900 V/cm é possível observar a geração de segundo harmônico em vapores atômicos. O valor estimado acima para o campo dc induzido no processo da diferença de frequência coincide com os valores da literatura para a geração de segundo harmônico. Na seção anterior, destacamos que os sinais não lineares da DF e SH foram observados aproximadamente nas mesmas condições experimentais. Além do mais, as magnitudes desses sinais foram aproximadamente iguais. Este fato concorda então com a coincidência de valores estimados para o campo elétrico estático induzido nos dois processos.

4.4 – Comparação entre as formas espaciais da diferença de frequência e do segundo harmônico

Nesta última seção, usamos os resultados teóricos para analisar a forma espacial do sinal da diferença de frequência de algumas linhas atômicas do rubídio, além de fazermos comparações entre as formas espaciais da DF e da geração de SH. Analisaremos diferentes

configurações entre as polarizações dos feixes de laser incidentes, para três estados de Rydberg: 17P, 16D e 18S.

4.4.1 – Campos de excitação paralelos na diferença de frequência

Consideramos inicialmente que os dois feixes de excitação tenham polarizações paralelas, ao longo do eixo x . Supomos ainda, para simplificar a análise, que as cinturas mínimas dos dois feixes sejam iguais: $w_1 = w_2 = w_o$, na região onde os lasers são focalizados na amostra. Usando as equações (4.9) e (4.10), podemos calcular as componentes da suscetibilidade responsável pelo processo da DF. Em particular, podemos obter os elementos de dipolo radiais do rubídio, envolvendo vários estados de Rydberg intermediários, com o uso de um programa numérico que utiliza os defeitos quânticos apropriados dos estados atômicos, e diagonaliza a matriz de energia do sistema [54]. No apêndice A, apresentamos tabelas com os valores obtidos dos dipolos radiais do rubídio para algumas transições atômicas, os quais foram úteis para a obtenção das suscetibilidades dos sinais da DF e SH.

A partir da equação (4.14), podemos calcular o perfil espacial do sinal da DF, supondo que os campos presentes no sistema atômico sejam dados por:

$$\begin{aligned}\vec{E}_1(\mathbf{w}_{UV}) &= E_1(\mathbf{w}_{UV}) \cdot \exp(-2r^2 / w_o^2) \hat{e}_x, \\ \vec{E}_2(\mathbf{w}_{IR}) &= E_2(\mathbf{w}_{IR}) \cdot \exp(-2r^2 / w_o^2) \hat{e}_x, \\ \vec{E}_{dc} &= E_{dc} \cdot r \hat{e}_r,\end{aligned}\quad (4.23)$$

$$I_{DF}^{(j)}(r) \propto \exp(-4r^2 / w_o^2) \cdot r^2 \cdot \left\{ [1 + R_b + R_c]^2 \cdot \frac{x^2}{r^2} + R_b^2 \cdot \frac{y^2}{r^2} \right\}, \quad (4.24)$$

onde assumimos em (4.23) que o campo elétrico estático induzido tem polarização radial, baseando-se no modelo de difusão dos fotoelétrons discutido na seção anterior.

Analisando a expressão em (4.24) para a intensidade do sinal da diferença de frequência, vemos que é possível obter diferentes perfis espaciais, dependendo das razões, R_b e R_c , entre as componentes da suscetibilidade não linear. Podemos, em particular, obter um perfil espacial homogêneo em forma de anel (*donut profile*), quando R_b e R_c assumem o

conjunto de valores apresentados na Tabela 4.1. Por exemplo, para $R_c = -1$, obtemos um perfil em forma de anel, quando R_b assume qualquer valor real diferente de zero.

R_b	qualquer valor real	- 1	- 1/2	$\pm\infty$
R_c	- 1	+ 1	0	0

Tabela.4.1 – Valores para as razões entre as componentes da suscetibilidade não linear, que resultam em um perfil espacial na forma de anel, para o processo da diferença de frequência.

Apresentamos na Tabela 4.2 os valores calculados para as razões entre as suscetibilidades não lineares responsáveis pela DF, para alguns estados de Rydberg do átomo de rubídio. Consideramos como estados intermediários $|n\rangle$ nos cálculos para os estados 16D e 18S, os níveis mais próximos em energia: 17P, 18P e 19P. Enquanto que para o estado 17P, consideramos os níveis 15D, 17S, 16D e 18S, como estados intermediários $|n\rangle$.

	<i>16D</i>	<i>17P</i>	<i>18S</i>
R_b	+0,999	+0,995	$+\infty$
R_c	- 0,666	- 1,425	$-\infty$

Tabela.4.2 – Razões entre as suscetibilidades não lineares, responsáveis pela geração da diferença de frequência em rubídio, para diferentes estados de Rydberg.

Na Fig. 4.7, vemos o perfil espacial da diferença de frequência, quando o feixe UV está em ressonância com o estado 16D. Na parte de cima, vemos uma superfície que representa o padrão espacial do sinal gerado, enquanto em baixo, mostramos as curvas de níveis da superfície. Os eixos xy estão normalizados pela cintura mínima w_0 dos feixes de excitação. A polarização do sinal gerado pode ser determinada pela equação (4.12). O sinal gerado será elipticamente polarizado, sendo que a maior componente da polarização estará orientada paralelamente ao eixo x , definido pelos vetores de polarização dos campos incidentes. Para $x = 0$, ao longo do eixo y ($\mathbf{j} = 0^\circ$), a polarização será paralela ao versor \hat{e}_y . Enquanto que ao longo do eixo x , para $y = 0$ ($\mathbf{j} = 90^\circ$), a polarização será paralela a \hat{e}_x . Por definição, chamemos de I_x o máximo valor do perfil de intensidade ao longo do eixo x ($y = 0$); enquanto I_y é o máximo valor da intensidade ao longo do eixo y ($x = 0$). Observando os valores da Tabela 4.2 para o estado 16D, temos que $I_x \approx 2 I_y$, o que significa

que os lobos espaciais do sinal da DF formam-se ao longo do eixo x , devido ao balanço entre as componentes espaciais na equação (4.24), sendo que a componente paralela à direção de polarização dos campos incidentes contribuiu com um maior peso.

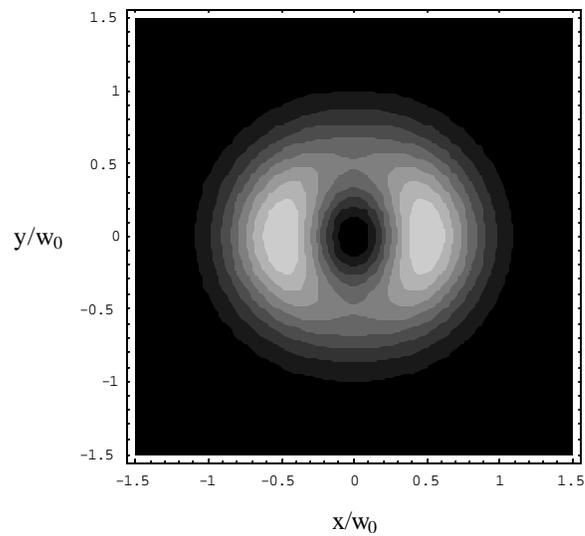
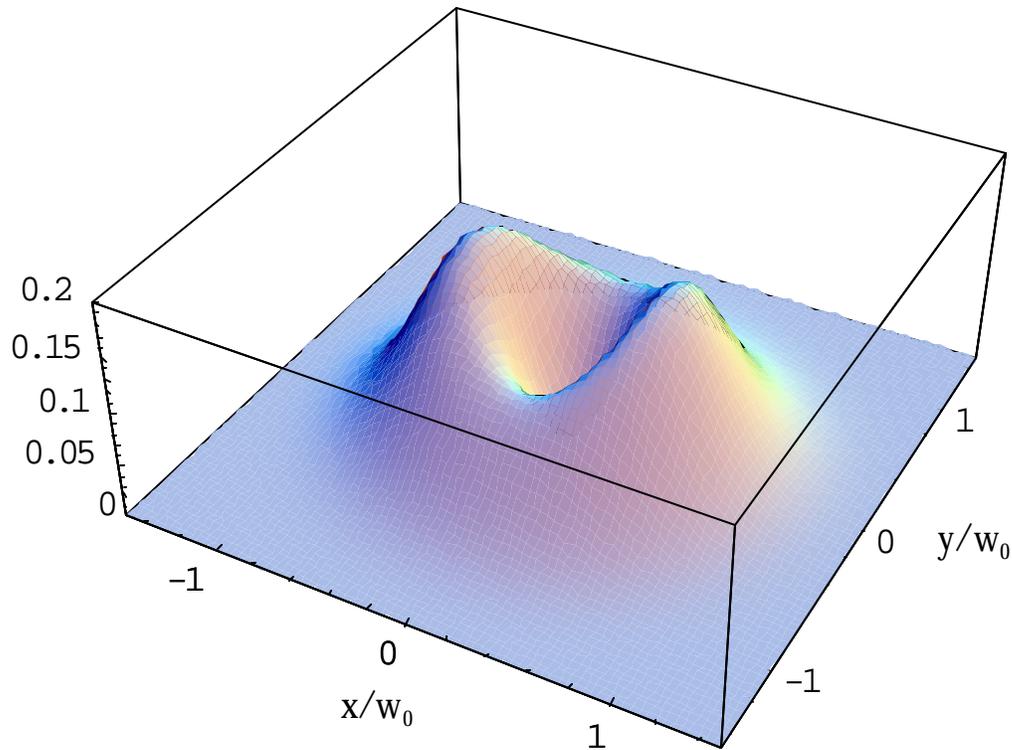


Fig.4.7 – Perfil espacial da diferença de freqüência em vapor de rubídio, para o estado de 16D, quando os feixes de excitação são paralelos. Os eixos coordenados estão normalizados pela cintura mínima dos lasers. Abaixo, vemos as curvas de nível da superfície acima.

Na Fig. 4.8, observamos a forma espacial do sinal da diferença de frequência, quando o feixe UV está sintonizado na frequência de ressonância com o estado 17P do rubídio. Neste caso, temos que $I_y \approx 3I_x$. Deste fato, resulta a direção de formação dos dois lobos espaciais. O cálculo do sinal gerado resultou em uma polarização elíptica, agora com predominância da componente paralela ao eixo y , conforme podemos verificar diretamente da equação (4.12).

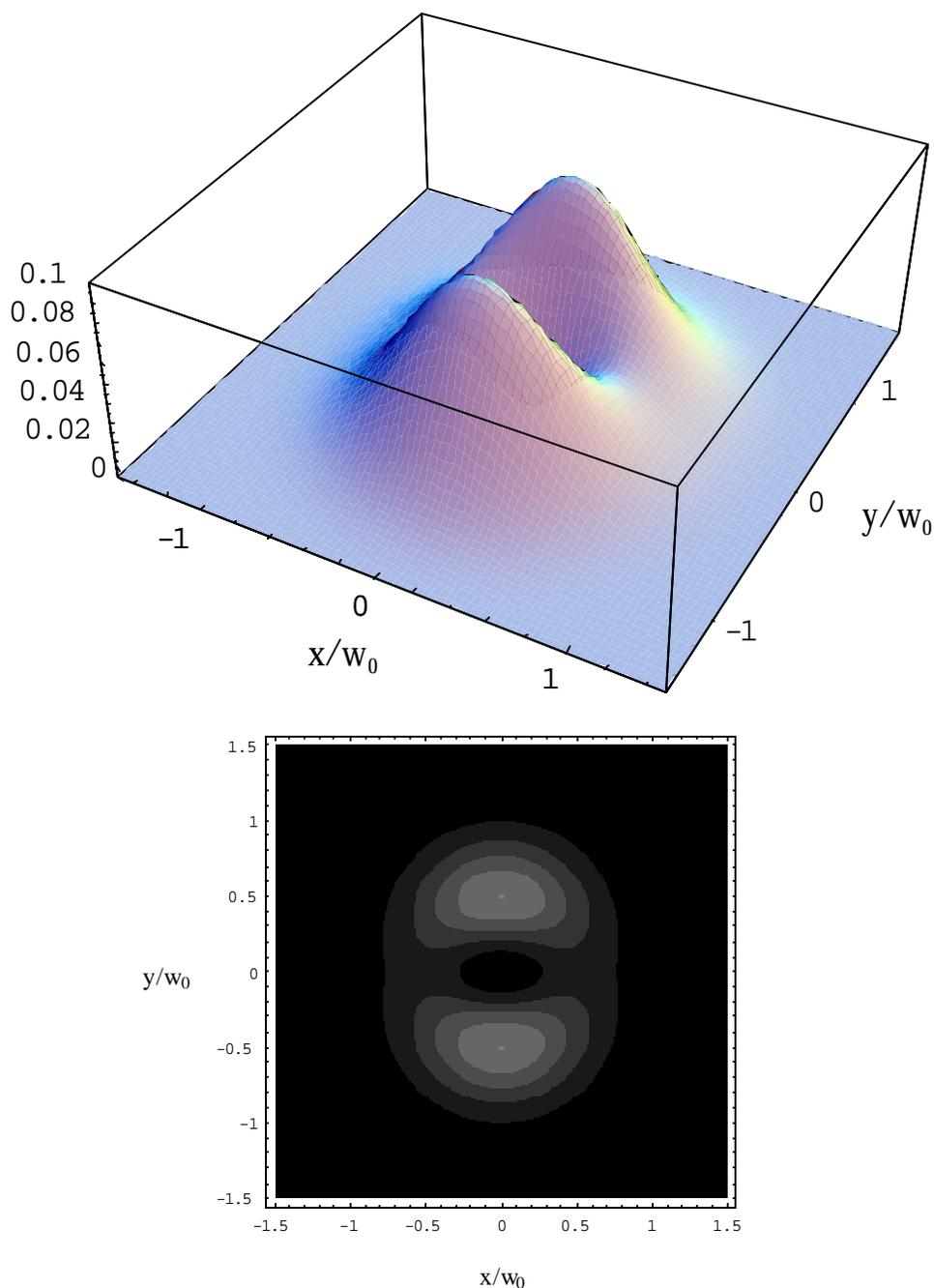


Fig.4.8 – Forma espacial do sinal da diferença de frequência em vapor de rubídio, para o estado de Rydberg 17P, quando os dois lasers de excitação estão polarizados paralelamente.

A intensidade do sinal da diferença de frequência mostrada na Fig. 4.9 corresponde à situação em que o estado 18S está ressonante com o feixe UV. Observamos uma distribuição com dois lobos, ao longo da direção de polarização dos feixes de excitação.

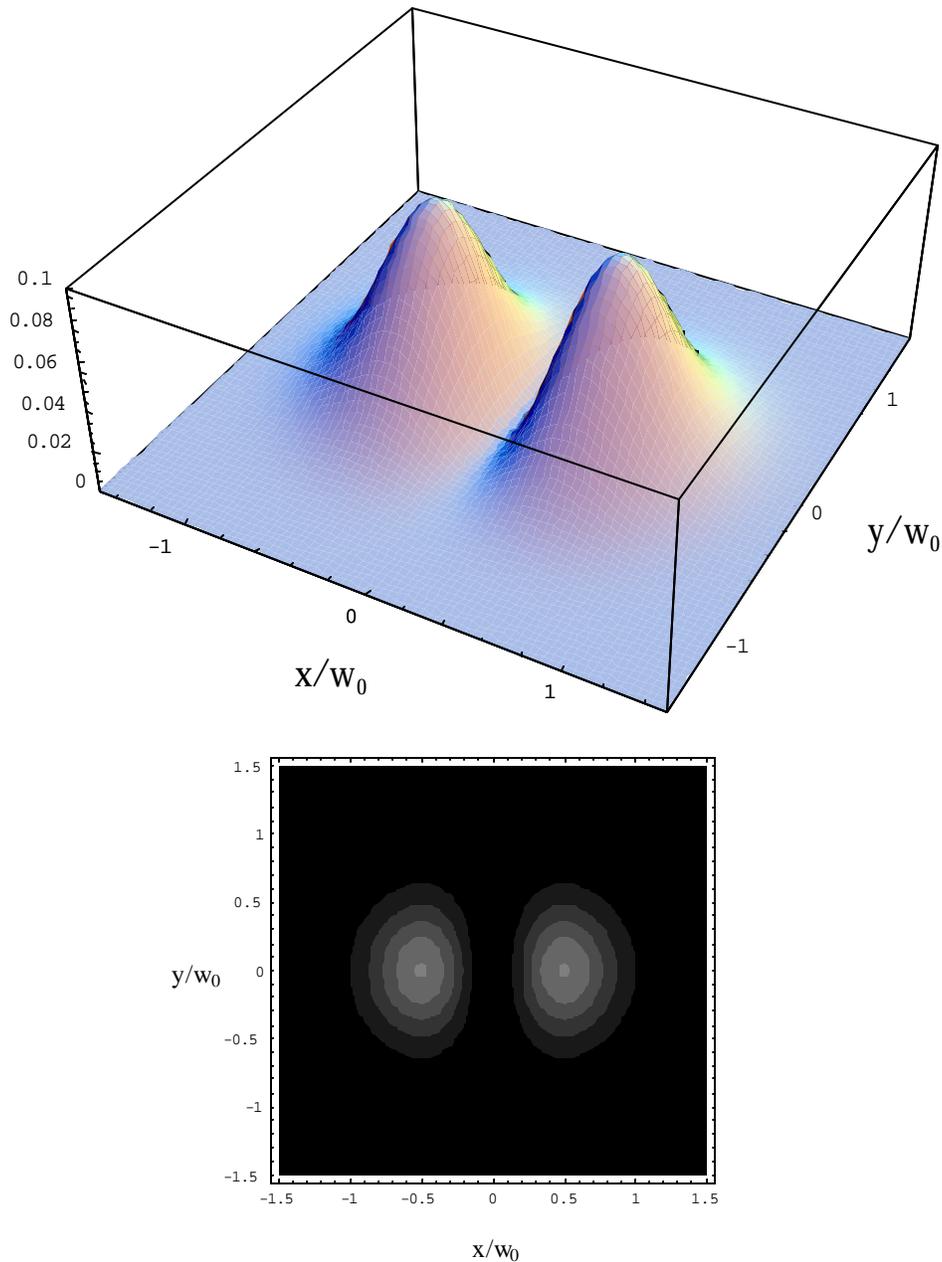


Fig.4.9 – Distribuição espacial da diferença de frequência para o estado 18S, quando os lasers incidentes têm polarizações paralelas entre si.

Para esta linha atômica, embora as razões R_b e R_c tenham divergido em módulo, observamos que R_c cresce muito mais rapidamente do que R_b , resultando no seguinte balanço entre as componentes espaciais: $(1 + R_b + R_c)^2 \gg R_b^2$. A maior componente da polarização do sinal gerado foi paralela ao eixo x .

4.4.2 – Campos de excitação ortogonais na diferença de frequência

Analizamos o perfil espacial da diferença de frequência, quando os dois campos incidentes estão polarizados linearmente e são ortogonais entre si, sendo que a polarização do feixe UV está ao longo do eixo y , enquanto para o feixe IR está no eixo x :

$$\vec{E}_1(\mathbf{w}_{UV}) = E_1(\mathbf{w}_{UV}) \cdot \exp(-2r^2 / w_o^2) \hat{e}_y \quad ,$$

$$\vec{E}_2(\mathbf{w}_{IR}) = E_2(\mathbf{w}_{IR}) \cdot \exp(-2r^2 / w_o^2) \hat{e}_x \quad ,$$

$$I_{DF}^{(\perp)}(r) \propto \exp(-4r^2 / w_o^2) \cdot r^2 \cdot \left\{ R_c^2 \cdot \frac{y^2}{r^2} + \frac{x^2}{r^2} \right\} \quad . \quad (4.25)$$

Neste caso, a componente $\mathbf{c}_b^{(3)}$ da suscetibilidade não linear não contribui para o sinal da DF, pois o produto escalar entre os campos incidentes em (4.8) anula-se.

O perfil espacial da diferença de frequência quando o estado 16D está ressonante pode ser visto na Fig. 4.10, o qual apresenta dois lobos ao longo do eixo x , na direção da polarização do feixe IR. A partir da Equação (4.15), podemos concluir que a polarização do sinal gerado será elíptica, embora a maior componente da polarização aponte na direção do eixo y , pois neste caso temos que $R_c = -0,666$ (Tabela 4.2). Este resultado é compatível com o fato de que, para processos não lineares de terceira ordem em meios centrosimétricos, o tensor suscetibilidade $\mathbf{c}_{ijkl}^{(3)}$ em (4.2) apresenta índices cartesianos aos pares, como resultados das propriedades de simetria de inversão do meio atômico. Uma vez que os dois campos incidentes estão polarizados ortogonalmente entre si, a suscetibilidade não linear é dada neste caso por: $\mathbf{c}_{iykx}^{(3)} = \mathbf{c}_{xyyx}^{(3)} + \mathbf{c}_{yyxx}^{(3)}$, já que o índice relativo à polarização do campo estático assume as duas possíveis direções ($k = x, y$), ocorrendo o mesmo com a polarização do sinal gerado ($i = x, y$). Em termos dos máximos valores das distribuições espaciais de intensidade, obtemos que $I_x \approx 2I_y$. Esta razão das componentes de intensidade faz com que os lobos ao longo do eixo x se destaquem mais, em relação à direção ortogonal de observação, em comparação com a situação dos campos incidentes polarizados paralelamente entre si.

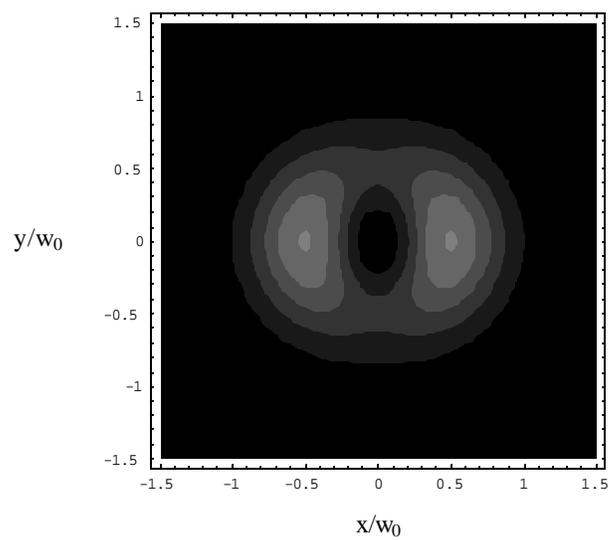
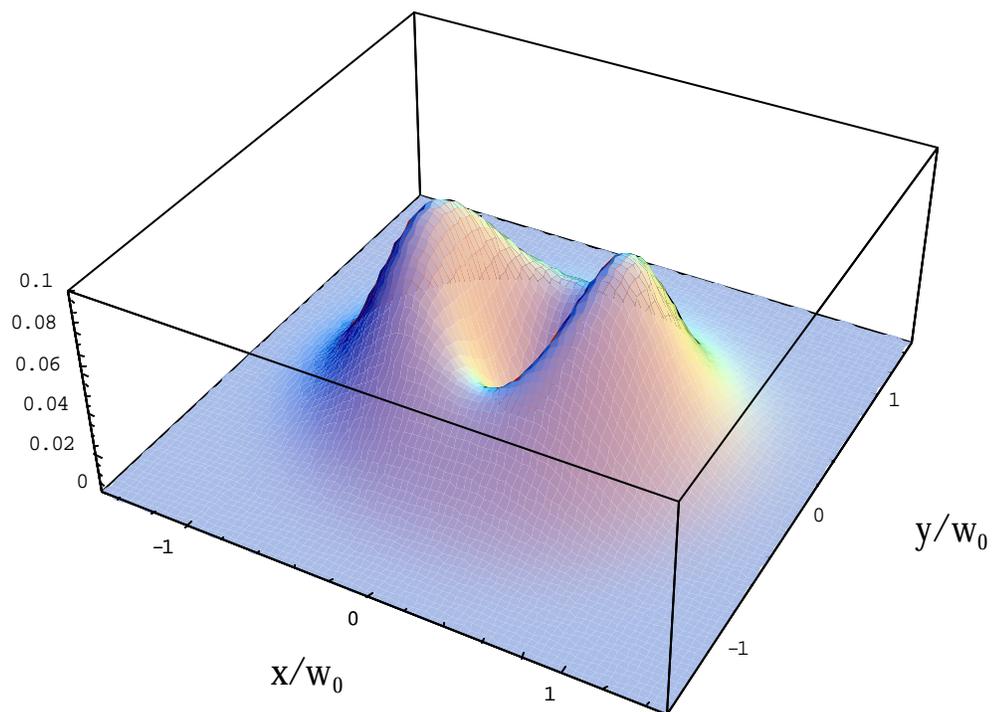


Fig.4.10 – Perfil espacial do sinal da diferença de frequência em vapor de rubídio, para o estado de Rydberg 16D, quando os dois lasers de excitação estão polarizados perpendicularmente.

Na Fig. 4.11 mostramos a forma espacial da DF prevista para o estado 17P.

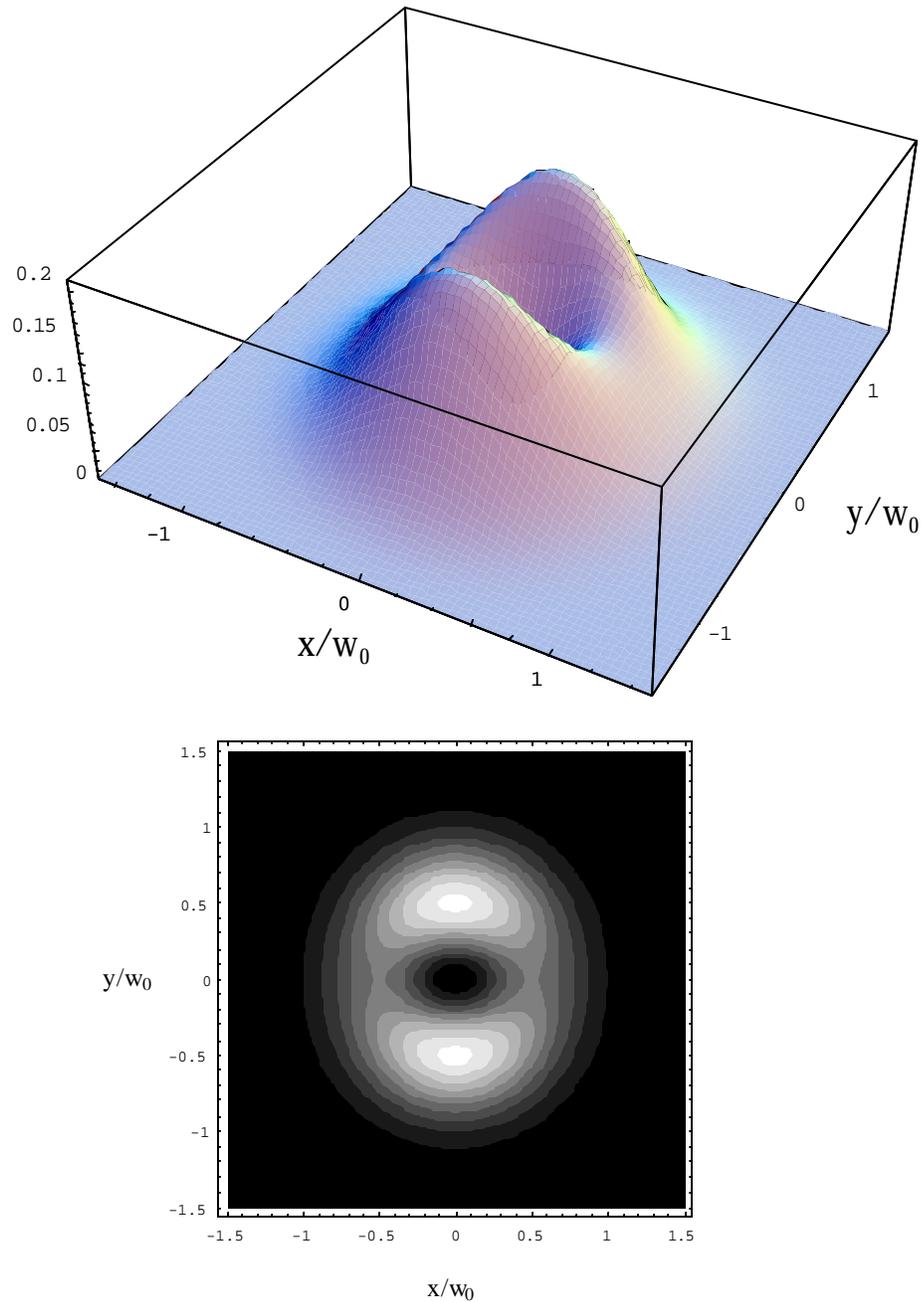


Fig.4.11 – Distribuição espacial da diferença de frequência para o estado 17P, quando os lasers incidentes têm polarizações perpendiculares entre si.

Neste caso, o perfil espacial gerado é semelhante ao observado quando os campos incidentes têm polarizações paralelas, com os lobos espaciais formando-se na direção perpendicular à polarização do feixe IR, ao longo do eixo y , e novamente a polarização do sinal gerado está predominantemente ao longo desta direção. A razão entre os máximos valores das componentes de intensidade é dada por $I_y \approx 2I_x$.

Mostramos na Fig. 4.12 o perfil espacial da DF para o estado 18S. A distribuição bimodal forma-se ao longo do eixo y , o contrário do que ocorre na situação das polarizações incidentes paralelas. O sinal da DF é gerado neste caso com polarização praticamente linear, ao longo do eixo x , conforme podemos verificar em (4.15), quando $R_c \rightarrow -\infty$.

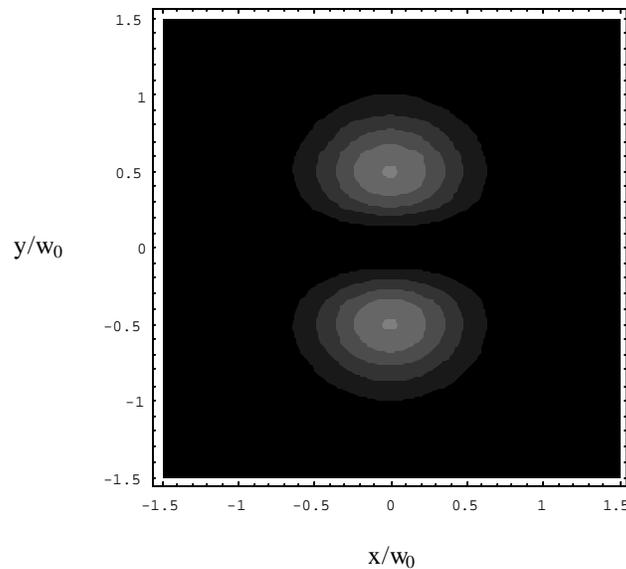
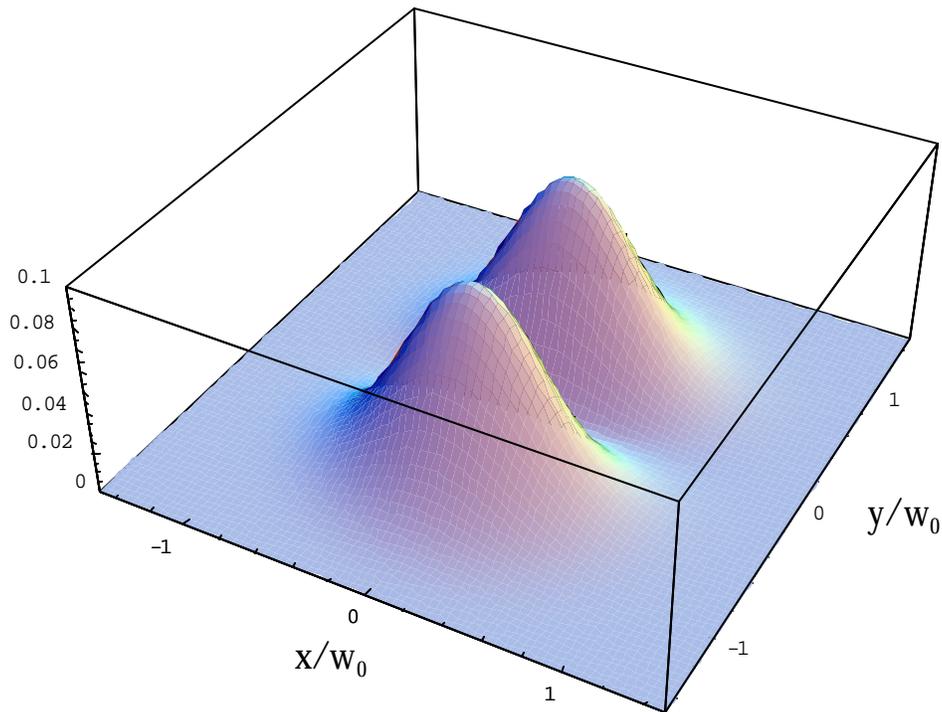


Fig.4.12 – Forma espacial do sinal da diferença de frequência em vapor de rubídio, para o estado de Rydberg 18S, quando os dois feixes de laser de excitação são ortogonais.

4.4.3 – Geração de segundo harmônico

Para compararmos as formas espaciais previstas para a geração da diferença de frequência e de segundo harmônico, calculamos as distribuições de intensidade do sinal de SH para os estados de Rydberg 16D, 17P e 18S do rubídio, usando as equações (4.17) e (4.18). Supomos que o feixe de excitação esteja linearmente polarizado no eixo x , com uma forma espacial gaussiana e com cintura mínima w_0 :

$$\begin{aligned} \vec{E}(\mathbf{w}_1) &= E(\mathbf{w}_1) \exp(-2r^2/w_0^2) \hat{e}_x, \\ \vec{P}_{SH}^{(3)} &= \mathbf{c}_1(2\mathbf{w}_1) \cdot E_{dc} \cdot E^2(\mathbf{w}_1) \cdot [(1+R_c) \cos \mathbf{j} \hat{e}_x + R_c \sin \mathbf{j} \hat{e}_y] \\ I_{SH}(r) &\propto \exp(-4r^2/w_0^2) \cdot r^2 \cdot \left\{ (1+R_c)^2 \frac{x^2}{r^2} + R_c^2 \frac{y^2}{r^2} \right\} \end{aligned} \quad (4.26)$$

onde neste caso, $R_c = \mathbf{c}_2 / \mathbf{c}_1$, dá a razão entre as suscetibilidades não lineares responsáveis pela geração do sinal de segundo harmônico.

Usando as equações (4.18) e (4.19), podemos obter a razão entre as suscetibilidades para diferentes estados de Rydberg do rubídio, considerando as contribuições dos vários estados intermediários. Os valores calculados da razão R_c para a geração de SH estão indicados na Tabela 4.3, para os três estados de interesse. Os estados intermediários considerados nos cálculos foram os mesmos usados para avaliar os valores da Tabela 4.2.

	16D	17P	18S
R_c	-0,333	-0,705	$+\infty$

Tabela.4.3 – Razões entre as suscetibilidades não lineares, responsáveis pela geração de segundo harmônico em vapor de rubídio, para alguns estados de Rydberg.

Na Fig. 4.13, mostramos a distribuição de intensidade do segundo harmônico quando o estado 16D está ressonante por dois fótons com o laser incidente. Novamente vemos na parte de cima o perfil espacial gerado, enquanto em baixo mostramos as curvas de níveis desta superfície. Observamos a formação de dois lobos espaciais, na direção da polarização do laser de excitação. A polarização do sinal é elíptica, com a maior componente ao longo do eixo x , paralelo ao campo de excitação. A razão entre os valores máximos das intensidades nos eixos neste caso é $I_x \approx 4 I_y$.

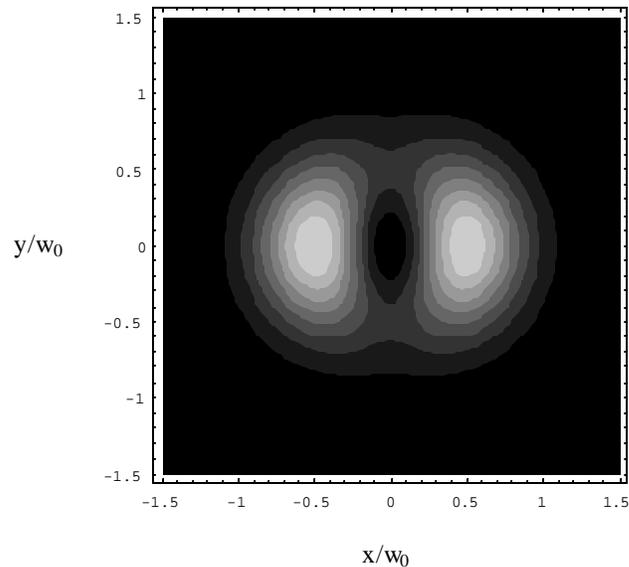
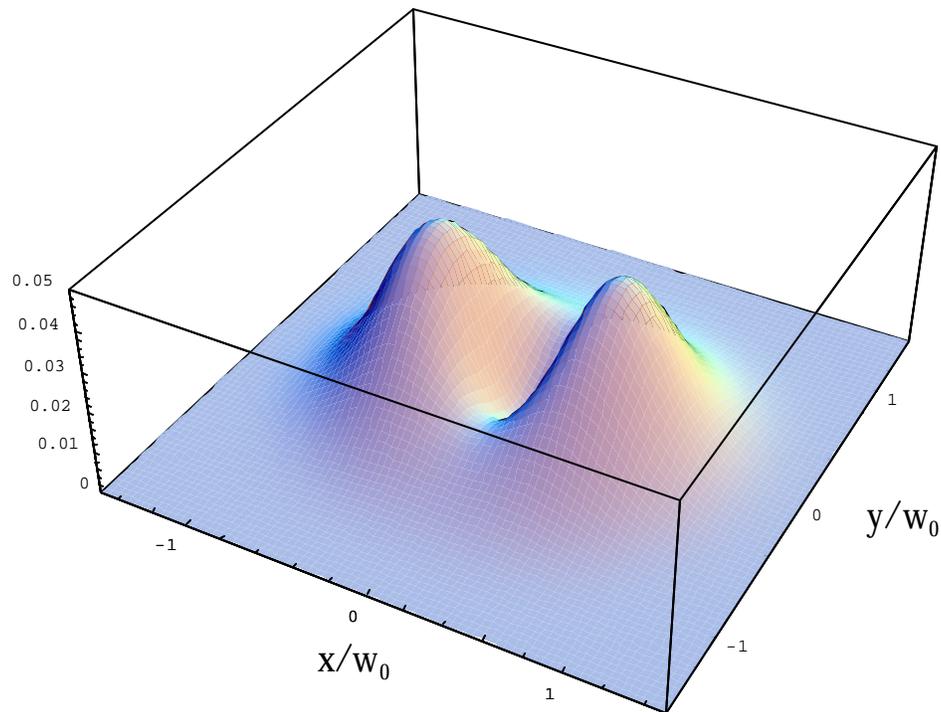


Fig.4.13 – Forma espacial da geração de segundo harmônico em vapor de rubídio, para o estado 16D.

Uma estrutura espacial de duplo pico semelhante foi medida experimentalmente para esta linha atômica do rubídio na Ref [109], onde os autores mediram com a translação de uma pequena íris o padrão de campo distante irradiado na geração de SH, através das direções transversais ao eixo de propagação do laser de corante de excitação. A partir das distribuições de intensidades medidas, Vianna e colaboradores obtiveram valores que concordam com as previsões da teoria: 80% para I_x , e 20% para I_y .

Na Fig. 4.14, vemos o perfil espacial do SH, para o estado de Rydberg 17P. Uma distribuição bimodal pode ser observada, em semelhança ao resultado da Fig. 4.8 para a geração da DF. Os dois lobos espaciais formam-se ao longo do eixo y , ortogonal à direção definida pela polarização do campo de excitação. A polarização do sinal é elíptica, com a maior componente paralela aos lobos espaciais. Neste caso, temos que $I_y \approx 6 I_x$.

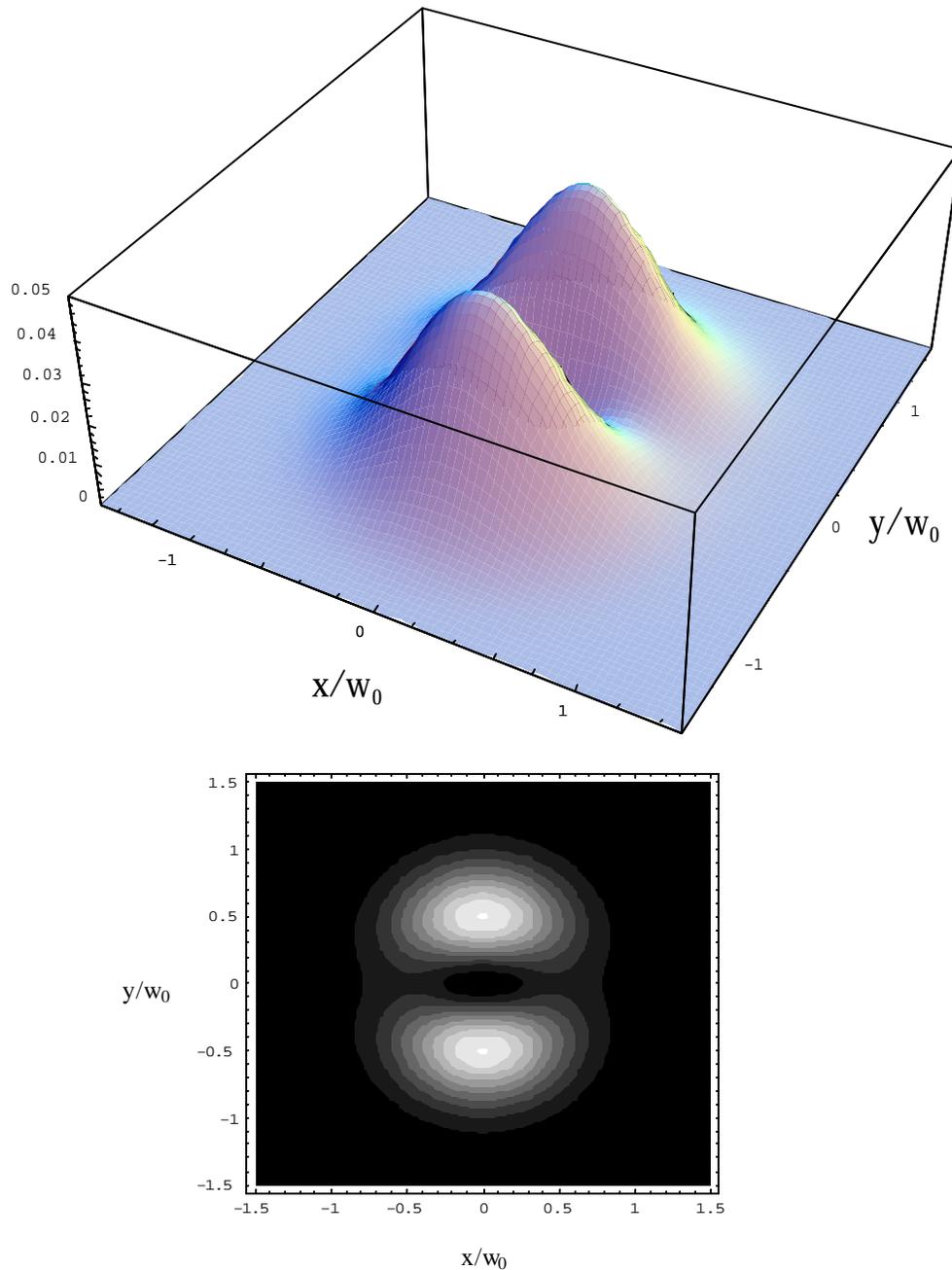


Fig.4.14 – Forma espacial do segundo harmônico em vapor de rubídio, para o estado 17P.

Na Ref. [109], os autores também mediram o perfil espacial do SH para a linha 17P do rubídio e obtiveram que 58% da potência da radiação emitida foi na direção I_y , ortogonal

à polarização do feixe de excitação, enquanto que 42% foi na direção paralela I_x , resultando em um perfil parecido com um anel, com dois picos nas direções de análise. Não ocorre então uma concordância completa da forma espacial observada experimentalmente com a teoria, a qual somente prevê uma estrutura bimodal na direção do eixo y .

Na Fig. 4.15, observamos a distribuição de intensidade do SH, quando o estado 18S está ressonante. O perfil espacial gerado é homogêneo, numa forma de anel (*donut profile*).

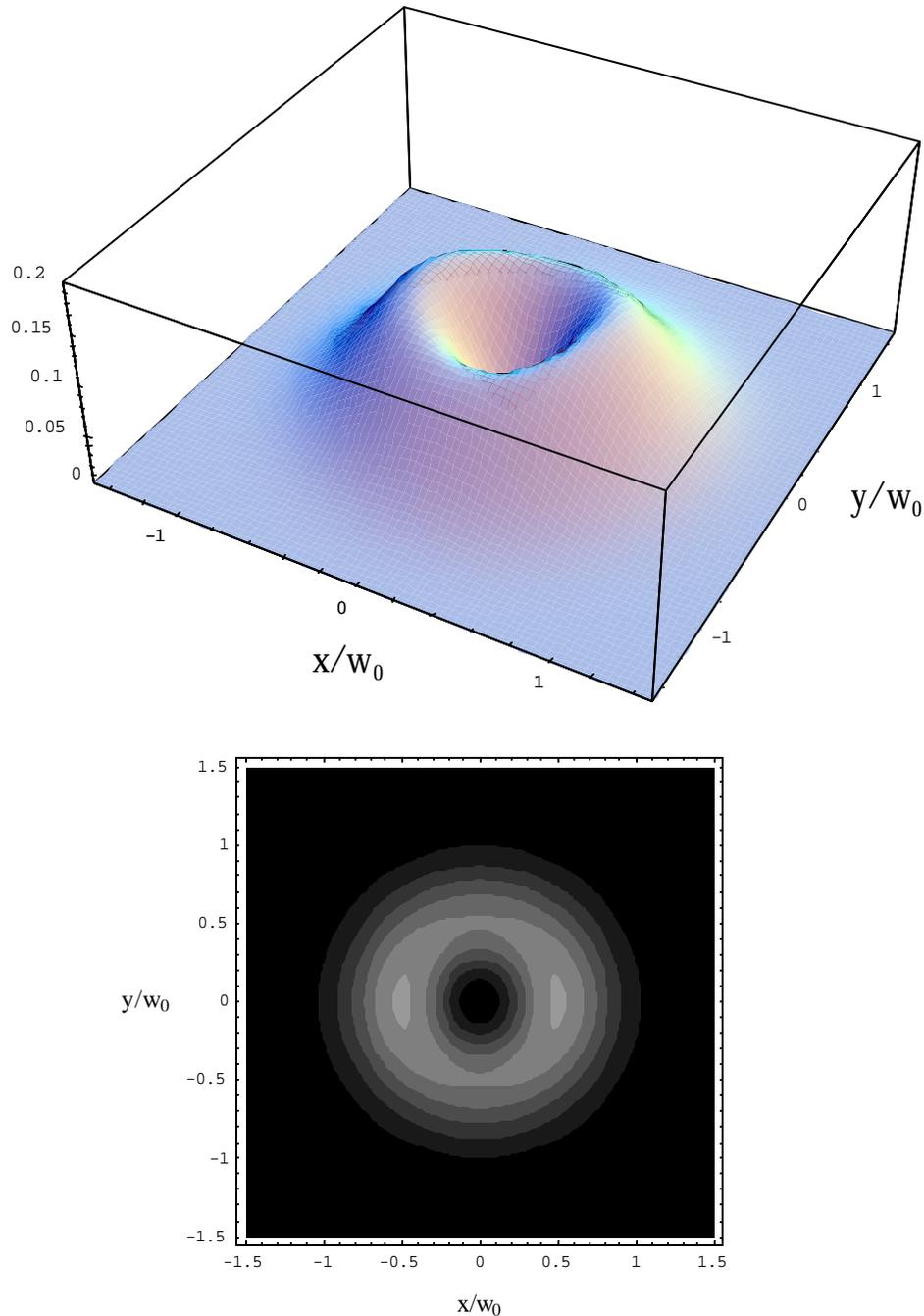


Fig.4.15 – Perfil espacial em forma de anel, para o segundo harmônico, quando o estado 18S está ressonante. O sinal é gerado com iguais componentes de polarização.

Neste caso, a polarização do sinal é radial, com iguais componentes de polarização nas direções paralela e ortogonal à direção da polarização do laser incidente. Para a linha 18S do rubídio, temos que $R_c \rightarrow +\infty$, pois o fator de frequência f_o diverge nas ressonâncias de dois fótons com todas as linhas atômicas $n^2S_{1/2}$ do átomo alcalino, na Equação (4.19). Em geral, podemos obter uma forma em anel para o perfil espacial da geração de segundo harmônico (4.26), para três valores da razão entre as suscetibilidades: $R_c = -1/2, \pm\infty$.

Apresentamos abaixo dois quadros comparativos dos perfis espaciais gerados na DF e SH em rubídio, respectivamente nas Tabelas 4.4 e 4.5, para diferentes polarizações dos feixes incidentes. Em todos os perfis espaciais calculados, percebemos que as distribuições de intensidade cancelam-se na origem dos espaços ($x = y = 0$), em decorrência do fato de que o campo elétrico estático induzido é nulo na origem, e tem polarização radial.

Linhas	$\hat{\epsilon}_{UV}^{(a)}$	$\hat{\epsilon}_{IR}^{(b)}$	Forma espacial	$I_x/I_y^{(c)}$	Maior componente de polarização ^(d)
16D	↑	↑	2 lobos // $\hat{\epsilon}_x$	1,781	↑
	→	↑	2 lobos // $\hat{\epsilon}_x$	2,255	→
17P	↑	↑	2 lobos // $\hat{\epsilon}_y$	0,328	→
	→	↑	2 lobos // $\hat{\epsilon}_y$	0,493	→
18S	↑	↑	2 lobos // $\hat{\epsilon}_x$	∞	↑
	→	↑	2 lobos // $\hat{\epsilon}_y$	0	↑

Tabela 4.4 – Resumo dos perfis espaciais gerados na DF em rubídio. (a) Vetor de polarização do feixe UV: $\hat{\uparrow} = \hat{\epsilon}_x$, $\hat{\rightarrow} = \hat{\epsilon}_y$. (b) Vetor de polarização do feixe IR (sempre $\hat{\epsilon}_x$). (c) Razão entre as componentes espaciais do sinal da DF, nos eixos transversais à direção de propagação dos feixes. (d) Maior componente da polarização elíptica gerada na DF.

Linhas	$\hat{\epsilon}_1^{(a)}$	Forma espacial	$I_x/I_y^{(b)}$	Maior componente de polarização ^(c)
16D	↑	2 lobos // $\hat{\epsilon}_x$	4	↑
17P	↑	2 lobos // $\hat{\epsilon}_y$	0,175	→
18S	↑	anel	1	Polarização radial

Tabela 4.5 – Quadro comparativo dos perfis espaciais gerados no SH em rubídio. (a) Vetor de polarização do laser de excitação. (b) Razão entre as componentes espaciais do sinal de SH. (c) Maior componente da polarização gerada no SH: $\hat{\uparrow} = \hat{\epsilon}_x$, $\hat{\rightarrow} = \hat{\epsilon}_y$.

Podemos comparar as formas espaciais previstas para a geração da DF e do segundo harmônico, na situação em que os campos incidentes são polarizados paralelamente entre si. Nas Figuras (4.7) e (4.13) para a linha 16D, ambos os processos resultam em um perfil de intensidade com dois lobos espaciais apontando na direção de polarização dos feixes de excitação. As polarizações dos sinais gerados foram elípticas, com maiores componentes paralelas às polarizações dos lasers incidentes. Para a linha 17P, os perfis espaciais foram apresentados nas Figuras (4.8) e (4.14). Os sinais foram gerados com distribuições bimodais, ao longo da direção transversa I_y , com polarizações elípticas, cujas maiores componentes apontaram na direção ortogonal à polarização dos feixes incidentes.

Comparando o perfil espacial da DF e do SH para o estado 18S, nas Figuras (4.9) e (4.15), respectivamente, vemos agora uma grande diferença. Para o processo de segundo harmônico, a distribuição de intensidade segue a forma de um anel, e em ambas as direções do plano xy existem iguais componentes de polarização para o sinal gerado. Para o processo da diferença de frequência por sua vez, embora as razões entre as componentes da suscetibilidade de terceira ordem tenham divergido (Tabela 4.2), o perfil espacial gerado não é mais homogêneo, sendo formado por dois lobos alinhados com as polarizações dos feixes incidentes. Para este caso, o sinal gerado praticamente apresenta uma única componente de polarização, na direção paralela aos campos incidentes.

4.5 – Formas espaciais da diferença de frequência para a linha $6P_{3/2}$

É interessante analisarmos o perfil espacial do sinal gerado na diferença de frequência quando o estado $6P_{3/2}$ do rubídio encontra-se ressonante com os feixes de laser incidente, ou seja, quando a diferença de energia $\hbar(\omega_{UV} - \omega_{IR})$ coincide a energia do nível $6P_{3/2}$ (pico central no espectro da Fig. 4.3). Nesta situação os parâmetros definidos em (4.13) são dados por $R_b = 1.000$ e $R_c = 0.887$. Embora não possamos comparar os perfis espaciais gerados agora com os calculados para a geração de segundo harmônico, pois neste último caso o pico $6P_{3/2}$ está ausente no espectro da Fig. 4.5, faremos uma análise das condições em que os campos UV e IR possuem polarizações paralelas e ortogonais entre si.

Calculamos o perfil espacial da DF usando a equação (4.24), quando os campos de excitação estão polarizados paralelamente ao longo do eixo x . O resultado é mostrado na Fig. 4.16.

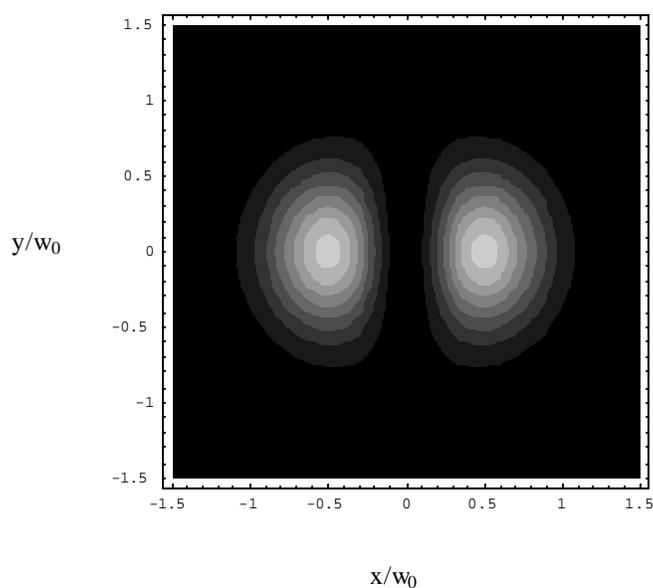
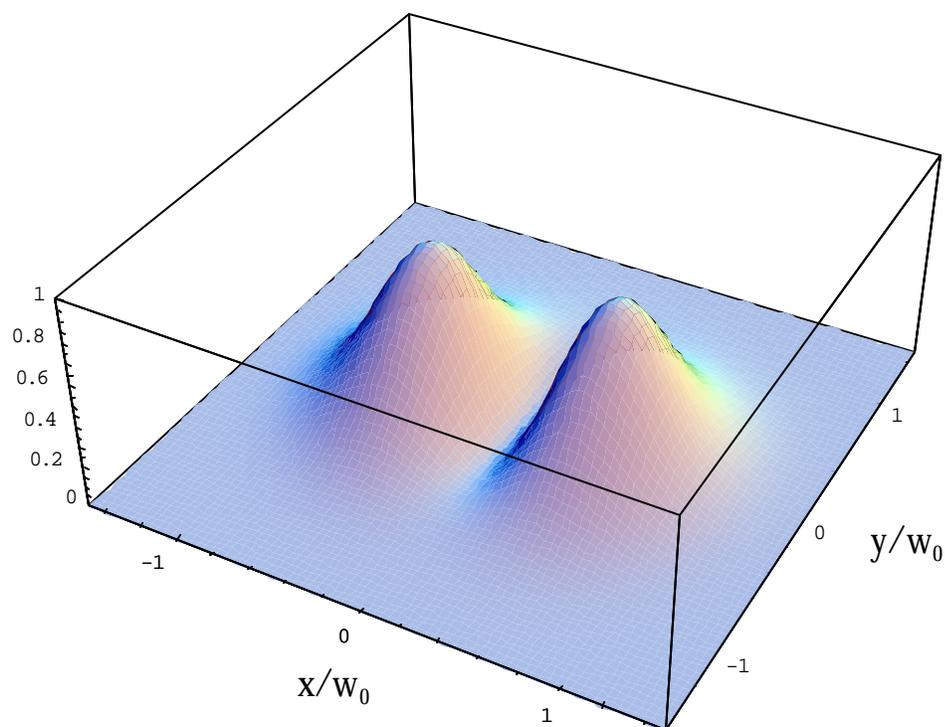


Fig.4.16 – Distribuição de intensidade para a geração da diferença de frequência quando o estado $6P_{3/2}$ do rubídio encontra-se ressonante. Os lasers incidentes têm polarizações paralelas.

Os dois lobos espaciais formam-se neste caso na direção paralela aos campos de excitação, sendo que a maior componente da polarização do sinal gerado está ao longo do eixo x , de forma análoga ao resultado da Fig. 4.9 para a linha 18S.

Apresentamos na Fig. 4.17 a distribuição de intensidade do sinal da DF, calculada com a equação (4.25), quando os lasers estão polarizados ortogonalmente entre si, estando o feixe IR polarizado ao longo do eixo x , enquanto o laser UV tem polarização no eixo y .

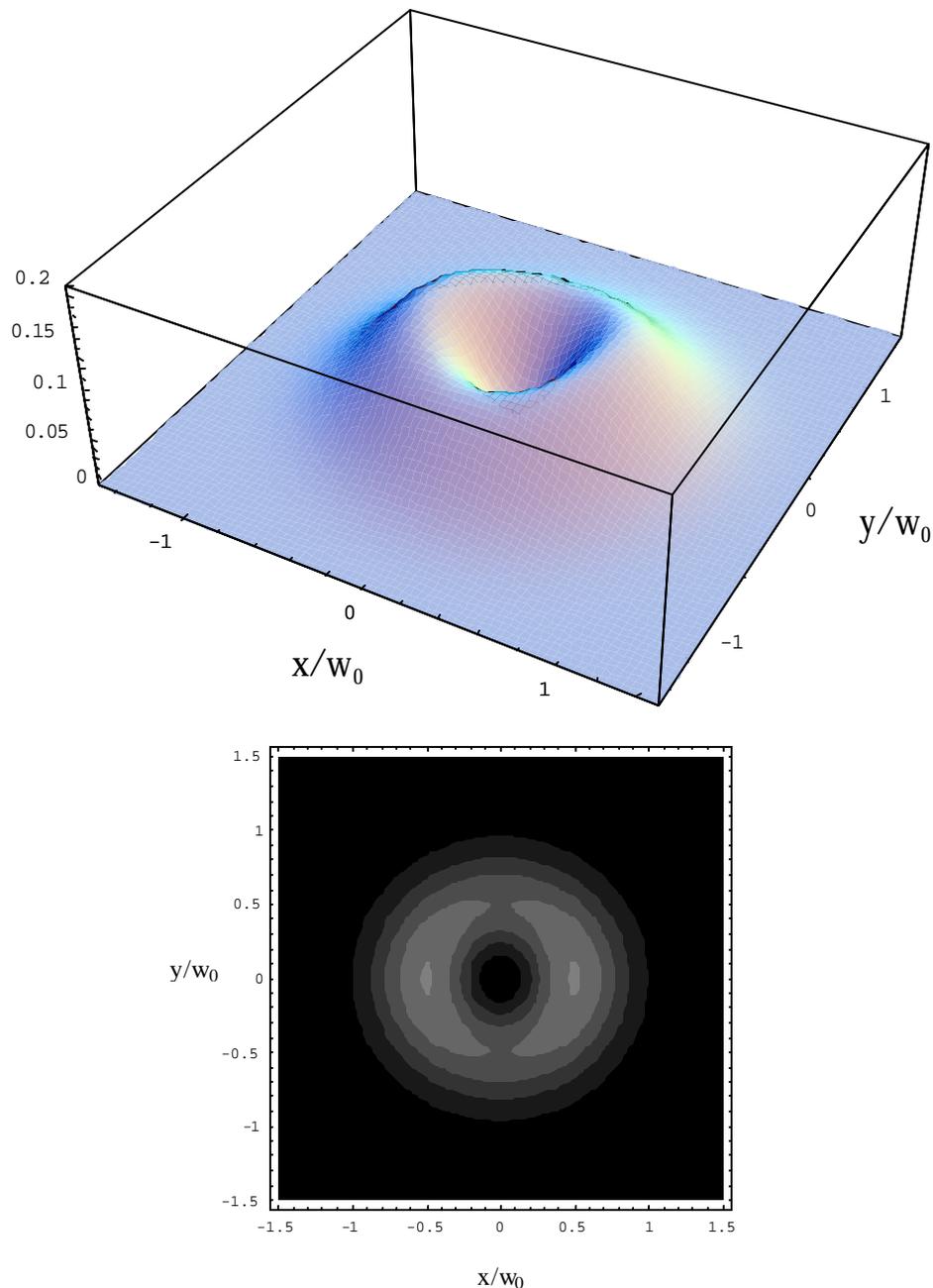


Fig.4.17 – Perfil espacial da geração da diferença de freqüência quando o estado $6P_{3/2}$ está ressonante, para os dois feixes de excitação polarizados ortogonalmente entre si.

Podemos observar uma distribuição aproximadamente homogênea em forma de anel, com iguais componentes de polarização ao longo dos eixos x e y . Isto se deve ao fato de que na expressão (4.25) temos aproximadamente iguais componentes nas duas direções de observação, pois temos que $R_c = 0.887 \approx 1$.

4.6 – Conclusões

Analisamos neste capítulo o processo de geração da diferença de frequência em vapor de rubídio, quando duas frequências ópticas incidem em um vapor alcalino aquecido, onde estados de Rydberg com diferentes momentos angulares participam de um processo de conversão de frequência, proibido por dipolo elétrico, devido às regras de seleção da paridade atômica.

Observamos experimentalmente o sinal da DF em vapor de rubídio, pela primeira vez, em regimes de alta densidade atômica e envolvendo ressonâncias com os estados de Rydberg 17P, 16D e 18S, em um processo não linear do tipo mistura de ondas. Em condições experimentais semelhantes aos experimentos da diferença de frequência, observamos a geração de segundo harmônico, em acordo com os trabalhos anteriores [100-104, 109-111].

Através do cálculo da suscetibilidade de terceira ordem, envolvendo um campo elétrico estático, obtivemos uma expressão para a intensidade do sinal da diferença de frequência observado. Nas condições experimentais em que este sinal foi detectado, estimamos uma máxima amplitude do campo elétrico estático em torno de 2 kV/cm, sendo compatível com os valores da literatura para a geração de segundo harmônico em vapores atômicos.

Calculamos o perfil espacial gerado na diferença de frequência para diferentes linhas atômicas. A distribuição de intensidade do sinal da DF para o estado 16D do rubídio, mostrou um perfil espacial bimodal, nas configurações em que as polarizações dos lasers incidentes foram paralelas ou perpendiculares entre si. Observando o quadro comparativo para a geração da DF (Tabela 4.4), os perfis espaciais calculados parecem indicar que os dois lobos espaciais formaram-se ao longo do eixo definido pela polarização do feixe IR, enquanto que a polarização do sinal gerado teve maior componente na direção da polarização do feixe UV. Para o estado 17P, os dois picos devem localizar-se na direção ortogonal à polarização do feixe IR, enquanto que para o estado 18S, os cálculos apontam que o padrão espacial bimodal deve seguir a direção de polarização do feixe de excitação no UV, embora aparentemente o sinal foi gerado com a maior componente da polarização paralela ao feixe IR.

Comparando as formas espaciais da geração da diferença de frequência e de segundo harmônico em rubídio, para os mesmos estados de Rydberg, observamos resultados semelhantes para as linhas atômicas 16D e 17P, enquanto que para o estado 18S os perfis espaciais esperados para os dois processos diferiram muito. Calculamos as distribuições de intensidade da DF quando o estado $6P_{3/2}$ do rubídio estava ressonante com a diferença de frequência entre os lasers incidentes. Quando os feixes de excitação tinham polarizações paralelas dois lobos espaciais se formaram ao longo desta direção, enquanto que um perfil espacial simétrico em forma de anel foi obtido, na condição em que os lasers incidentes estavam polarizados ortogonalmente entre si.

Os resultados da geração da diferença de frequência, discutidos aqui para o átomo de rubídio, devem ser gerais para outros átomos alcalinos, de forma semelhante ao que acontece com a geração de segundo harmônico, a qual foi observada praticamente em todos os vapores de metais alcalinos: H [101], Li [103], Na [100], K [110], Rb [108,109], além de outros vapores atômicos.

Como perspectivas futuras para este trabalho, seriam necessárias medidas sobre a forma espacial do sinal da diferença de frequência, que confirmassem as previsões teóricas e a validade do modelo do campo estático induzido, como o mecanismo dominante para o processo. Além do mais, a estimativa da amplitude do campo estático induzido poderia ser testada com medidas de ionização em vapor de rubídio, utilizando um forno apropriado para medidas de correntes de ionização. Medindo-se a densidade dos íons ou fotoelétrons gerados em uma *heatpipe*, por exemplo, poderíamos determinar o módulo do campo elétrico estático induzido, através da relação (4.22). Essas medidas experimentais dariam novas informações ao modelo teórico, e permitiriam entender melhor a origem da formação dos perfis espaciais, previstos teoricamente neste capítulo para a diferença de frequência.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES FINAIS

Estudamos efeitos ópticos não lineares em vapores atômicos, envolvendo níveis de Rydberg de átomos alcalinos. Analisamos processos não lineares como: mistura de quatro ondas (MQO), absorção de dois fótons, geração de soma (SF) e diferença de frequência (DF) em vapor de rubídio, tanto no aspecto experimental quanto teórico, explorando a influência dos vetores de polarização dos lasers incidentes, nos efeitos não lineares observados.

Mostramos que é possível exercer um controle coerente em um processo de MQO no rubídio, através da espectroscopia de polarização, na qual o sinal não linear evidenciou franjas de interferência sobre os caminhos quânticos, envolvendo estados de Rydberg ressonantes por dois fótons. Observamos efeitos de interferência quântica sobre as linhas atômicas 15D, 17S, 16D e 18S, e nas linhas $6P_{1/2}$ e $6P_{3/2}$ do rubídio. Medimos máximos graus de polarização, $P_L = \pm 100\%$, através do sinal gerado de MQO para os estados alcalinos 15D e 16D. Franjas de interferência também foram detectadas, olhando-se para a intensidade relativa do estado $6P_{3/2}$ do rubídio, o qual é afetado pela contribuição conjunta das amplitudes de probabilidade envolvendo um par de estados de Rydberg próximos em energia. Mostramos que o controle da fase entre as amplitudes de probabilidades que interferem no processo não linear pode se dar através da relação entre os vetores de polarização dos campos incidentes e para frequências fixas dos lasers. Os resultados experimentais foram explicados usando-se cálculos semiclássicos da matriz densidade para um sistema de quatro níveis de energia, onde obtivemos a polarização não linear induzida pelos lasers e a dependência do sinal de MQO com os vetores de polarização dos campos incidentes.

Analisando as distribuições de equilíbrio da população de um átomo, na presença de dois feixes de laser, mostramos que é possível cancelar ou reforçar a população atômica de um estado excitado para um sistema de quatro níveis, se os vetores de polarização dos lasers incidentes são paralelos ou ortogonais entre si, respectivamente. Nossos cálculos perturbativos para um sistema atômico aberto estão de acordo com observações experimentais da literatura, quanto à visibilidade do padrão de interferência gerado, para processos de absorção de dois fótons em átomos alcalinos. Estabelecemos uma analogia do

efeito de interferência previsto no modelo teórico, com o experimento da dupla fenda de Young. Dessa comparação, estimamos intervalos de validade para alguns parâmetros do sistema atômico, como as taxas de relaxação e separações de energia entre os estados de Rydberg. Quando consideramos que o átomo de quatro níveis era fechado, incluímos o acoplamento entre os estados de Rydberg com os modos do vácuo nas equações da matriz densidade. Obtivemos que a distribuição de população de um dos estados do sistema é afetada pela taxa total de decaimento radiativo dos níveis de Rydberg, obedecendo a regra de Ouro de Fermi para processos não lineares de quarta ordem.

Calculamos a evolução temporal das distribuições de população de um sistema atômico com três níveis de energia acoplados a um feixe forte de excitação, na configuração V , em uma situação específica em que as dessintonias e os acoplamentos por dois fótons estão vinculados. Mostramos a existência de oscilações de Rabi de dois fótons calculando a dinâmica das populações. Vimos que as populações do sistema atômico podem oscilar em combinações de frequências envolvendo a frequência de Rabi generalizada para as transições de dois fótons e as dessintonias do laser de excitação.

Medimos pela primeira vez a geração de diferença de frequência (DF) em vapor de rubídio, quando estados de Rydberg muito próximos participam de um processo não linear de conversão de frequência, proibido por dipolo elétrico em meio centro-simétrico. Um provável mecanismo de quebra de simetria dos estados atômicos envolvidos na DF é o aparecimento de um campo elétrico estático induzido no vapor, em decorrência da ionização multifotônica e separação de cargas, geradas pelas altas intensidades dos lasers pulsados usados nos experimentos. Observamos a geração de segundo harmônico em vapor de rubídio, em condições experimentais semelhantes às utilizadas nos experimentos da diferença de frequência. Desenvolvemos cálculos analíticos para determinar a distribuição de intensidade gerada no processo da diferença de frequência e previmos o perfil espacial do sinal não linear gerado, para diferentes configurações de polarizações e frequências dos lasers incidentes na amostra. Diferentes distribuições de intensidades foram obtidas, quando alguns estados de Rydberg do átomo de rubídio estão ressonantes com um dos lasers incidentes. Fizemos comparações entre os perfis espaciais calculados para a geração da diferença de frequência e do segundo harmônico.

Como perspectivas futuras de continuidade dos trabalhos desta tese, alguns experimentos no sistema físico estudado podem ser realizados para o processo não linear de geração da diferença de frequência, sendo que as medidas poderão validar o modelo físico

adotado do campo elétrico estático, além de confirmar as formas espaciais previstas em função das frequências e dos vetores de polarização dos lasers incidentes. Medidas de corrente de ionização usando fornos apropriados, do tipo heat-pipe, poderão fornecer um valor para a amplitude do campo elétrico dc induzido por fotoionização, para comparação com o valor estimado teoricamente.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Elementos de matriz radiais de dipolo elétrico, em unidades atômicas

Nas tabelas abaixo, apresentamos alguns elementos de matriz radiais R_{ij} de dipolo elétrico para o átomo de rubídio, em unidades de raio de Bohr (a_0). Esses dipolos foram calculados numericamente, utilizando um programa computacional que leva em conta os defeitos quânticos apropriados dos estados atômicos considerados, corrigindo os valores de energia dos estados atômicos e as funções de ondas radiais desses estados, através de um método que diagonaliza a matriz de energia [54]. Para esses cálculos, consideramos os defeitos quânticos para os estados atômicos com maior momento angular: $|n'D_{5/2}\rangle$, $|n'P_{3/2}\rangle$.

Elementos de dipolos radiais, $\langle nS|r|n'P\rangle$ para o rubídio

	5P	6P	17P	18P	19P
5S	5,780	-0,372	0,008	-0,007	0,006
15S	-0,110	0,233	8,918	-5,118	3,431
16S	0,096	-0,202	-25,241	10,415	-5,969
17S	-0,085	0,178	229,445	-29,180	12,026
18S	0,077	-0,158	225,236	262,666	-33,399
19S	-0,069	0,142	-33,692	257,729	298,121

Elementos de dipolos radiais, $\langle n'P|r|n''D\rangle$ para o rubídio

	5D	14D	15D	16D	17D	18D
5P	1,872	-0,221	0,196	-0,175	0,158	-0,143
6P	16,611	0,333	-0,294	0,262	-0,235	0,213
17P	0,183	-28,999	141,594	290,764	0,958	-3,270
18P	-0,163	14,235	-33,784	163,823	331,837	0,519
19P	0,147	-8,898	16,527	-38,927	187,660	375,582

Conforme podemos notar acima, os valores dos elementos de dipolo entre estados de Rydberg do rubídio são extremamente elevados, uma vez que o *overlap* entre as funções de onda desses estados é muito grande. Esse resultado é geral para outros átomos [73].

APÊNDICE B – Cálculo da taxa total de decaimento dos estados excitados de um sistema de quatro níveis

Apresentamos neste apêndice os cálculos da taxa total de decaimento do par de níveis excitados de um sistema de quatro níveis fechado, discutido na seção 3.2.2 do capítulo 3. As soluções estacionárias das equações ópticas de Bloch (3.4), para as populações e coerências de um sistema de quatro níveis fechado, envolvendo somente o primeiro campo, são dadas por:

$$\begin{aligned}\Gamma_b \mathbf{r}_{bb}^{(4,0)} &= \Gamma_c \cdot \mathbf{r}_{cc}^{(4,0)} + \Gamma_d \cdot \mathbf{r}_{dd}^{(4,0)} + \mathbf{h}_{cd} \cdot (\mathbf{r}_{cd}^{(4,0)} + \mathbf{r}_{dc}^{(4,0)}) \\ \Gamma_d \mathbf{r}_{dd}^{(4,0)} &= -\frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot (\mathbf{r}_{cd}^{(4,0)} + \mathbf{r}_{dc}^{(4,0)}) + [i(\mathbf{r}_{da}^{(2,0)} V_{ad}) + c.c.] \\ \Gamma_c \mathbf{r}_{cc}^{(4,0)} &= -\frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot (\mathbf{r}_{cd}^{(4,0)} + \mathbf{r}_{dc}^{(4,0)}) + [i(\mathbf{r}_{ca}^{(2,0)} V_{ac}) + c.c.] \\ \mathbf{r}_{cd}^{(4,0)} &= \frac{1}{(\mathbf{g}_{cd} - i\mathbf{a})} \cdot \left[iV_{ad} \mathbf{r}_{ca}^{(2,0)} - iV_{ac} \mathbf{r}_{ad}^{(2,0)} - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot (\mathbf{r}_{cc}^{(4,0)} + \mathbf{r}_{dd}^{(4,0)}) \right] .\end{aligned}\quad (\text{B.1})$$

O cálculo analítico de $\mathbf{r}_{bb}^{(4,0)}$ é relevante, pois está relacionado com a Regra de Ouro de Fermi, para processos de ordem superior. Para tanto, precisamos encontrar a parte imaginária das coerências de dois fótons:

$$\Gamma_b \cdot \mathbf{r}_{bb}^{(4,0)} = 2 \cdot [V_{ac} \cdot \text{Im}(\mathbf{r}_{ac}^{(2,0)}) + V_{ad} \cdot \text{Im}(\mathbf{r}_{ad}^{(2,0)})] .\quad (\text{B.2})$$

Essas coerências formam um sistema de equações acopladas, através do termo de vácuo:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_{ac}^{(2,0)} &= \frac{1}{(\mathbf{g}_{ac} + i\Delta_1)} \cdot \left[iV_{ac} (\mathbf{r}_{aa}^{(0,0)} - \mathbf{r}_{cc}^{(0,0)}) - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot \mathbf{r}_{ad}^{(2,0)} \right] , \\ \mathbf{r}_{ad}^{(2,0)} &= \frac{1}{(\mathbf{g}_{ad} + i\Delta_1)} \cdot \left[iV_{ad} (\mathbf{r}_{aa}^{(0,0)} - \mathbf{r}_{dd}^{(0,0)}) - \frac{\mathbf{h}_{cd}}{2} \cdot \mathbf{r}_{ac}^{(2,0)} \right] ,\end{aligned}\quad (\text{B.3})$$

Resolvendo o sistema de equações acima, temos:

$$\mathbf{r}_{ac}^{(2,0)} = \frac{i[V_{ac} \cdot (\mathbf{g}_{ad} + i\Delta_1') - V_{ad} \cdot (\mathbf{h}_{cd}/2)]}{(\mathbf{g}_{ac} + i\Delta_1) \cdot (\mathbf{g}_{ad} + i\Delta_1') - (\mathbf{h}_{cd}/2)^2},$$

$$\mathbf{r}_{ac}^{(2,0)} = \frac{i[V_{ad} \cdot (\mathbf{g}_{ac} + i\Delta_1) - V_{ac} \cdot (\mathbf{h}_{cd}/2)]}{(\mathbf{g}_{ac} + i\Delta_1) \cdot (\mathbf{g}_{ad} + i\Delta_1') - (\mathbf{h}_{cd}/2)^2}, \quad (\text{B.4})$$

onde assumimos que, em ordem zero no primeiro campo, somente existe população no estado fundamental: $\mathbf{r}_{ii}^{(0,0)} = \mathbf{d}_{ai}$. Essas coerências ópticas de dois fótons tendem para as expressões (2.26), no limite em que o acoplamento com o vácuo se anula: $\mathbf{h}_{cd} \rightarrow 0$.

No limite de grandes dessintonias de dois fótons, $|\Delta_1|, |\Delta_1'| \gg \mathbf{g}_{ic}, \mathbf{g}_{id}, \mathbf{h}_{cd}$, encontramos que:

$$\mathbf{r}_{bb}^{(4,0)} = \frac{2}{\Gamma_b} \cdot \left(\frac{V_{ac}^2 \cdot \mathbf{g}_{ac}}{\Delta_1^2} + \frac{V_{ad}^2 \cdot \mathbf{g}_{ad}}{\Delta_1'^2} + \frac{\mathbf{h}_{cd} \cdot V_{ac} V_{ad}}{\Delta_1 \cdot \Delta_1'} \right). \quad (\text{B.5})$$

Considerando que os dipolos atômicos, $\bar{\mathbf{m}}_j$ ($j = c, d$), estejam alinhados, ou sejam paralelos entre si na equação (3.5) do capítulo 3, temos que:

$$p = \frac{\bar{\mathbf{m}}_{cb} \cdot \bar{\mathbf{m}}_{db}}{|\bar{\mathbf{m}}_{cb}| |\bar{\mathbf{m}}_{db}|} = +1 \rightarrow \mathbf{h}_{cd} = \sqrt{\Gamma_c \cdot \Gamma_d}, \quad (\text{B.6})$$

e na hipótese em que: $2\mathbf{g}_{aj} = \Gamma_j = \mathbf{w}_{jb}^2 \cdot |\mathbf{m}_j|^2 / (3\mathbf{pe}_o \hbar c^3)$ [116], temos que a expressão (B.5) pode ser reescrita como:

$$\Gamma_b \cdot \mathbf{r}_{bb}^{(4,0)} = \left(\frac{V_{ac}^2 \cdot \Gamma_c}{\Delta_1^2} + \frac{V_{ad}^2 \cdot \Gamma_d}{\Delta_1'^2} + \frac{2 \cdot \sqrt{\Gamma_c \Gamma_d} \cdot V_{ac} V_{ad}}{\Delta_1 \cdot \Delta_1'} \right) \propto \left| \frac{V_{ac} \cdot \mathbf{m}_{cb}}{\Delta_1} + \frac{V_{ad} \cdot \mathbf{m}_{db}}{\Delta_1'} \right|^2, \quad (\text{B.7})$$

Na Ref. [60] Agarwal usou a Regra de Ouro de Fermi para um processo de 4ª ordem [86] para calcular a taxa total de transição, partindo de um estado fundamental $|a\rangle$,

passando por um par de estados $|a_1\rangle$ e $|a_2\rangle$ intermediários por transição de dois fótons e chegando em um nível excitado $|b\rangle$, com grandes dessintonias com os estados intermediários. O Hamiltoniano do sistema de quatro níveis analisado é escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_v, \quad (\text{B.8})$$

onde o Hamiltoniano efetivo que descreve a excitação por dois fótons é definido como:

$$\hat{H}_e = \sum_{j=1,2} \hbar G_j e^{2i\omega t} |a_j\rangle\langle c| + c.c. \quad (\text{B.9})$$

enquanto G_j são os elementos de matriz da transição por dois fótons, entre os estados $|a\rangle$ e $|a_j\rangle$. O acoplamento do nível $|b\rangle$ com o par de níveis excitados $|a_j\rangle$ é descrito pelo Hamiltoniano da emissão espontânea:

$$\hat{H}_v = \sum_{k,s,j} \hbar g_{ksj} \hat{a}_{ks} |a_j\rangle\langle b| + c.c. \quad (\text{B.10})$$

onde $g_{ksj} \equiv (2\mathbf{p}k/L^3\hbar)^{1/2} \langle a_j | \vec{d} | b \rangle \cdot \vec{\epsilon}_{ks}$, são as constantes de acoplamento com o vácuo, proporcionais aos dipolos de transição, enquanto L^3 é o volume de integração do sistema. O operador de aniquilação para um fóton no modo $\vec{k}s$, e com polarização $\vec{\epsilon}_{ks}$, é dado por \hat{a}_{ks} .

A probabilidade, por unidade de tempo, de fazer uma transição por três fótons, do estado fundamental $|a\rangle$ para o nível excitado $|b\rangle$, é dada pela taxa total de transição:

$$R_{ba} = \frac{2\mathbf{p}}{\hbar} \sum_{k,s} \left| \sum_j \frac{\hbar^2 g_{ksj}^* G_j}{\hbar(\mathbf{w}_{aj} - 2\mathbf{w})} \right|^2 \mathbf{d}(\hbar\mathbf{w}_{ba} - 2\hbar\mathbf{w} + \hbar\mathbf{w}_{ks}) \propto \left| \sum_{j=1,2} \frac{G_j \cdot \mathbf{m}_{jb}}{\Delta_j} \right|^2, \quad (\text{B.11})$$

onde o primeiro somatório acima estende-se sobre os modos $\vec{k}s$ dos fótons emitidos com frequências \mathbf{w}_{ks} . Comparando as expressões (B.7) e (B.11), vemos que a população atômica $\mathbf{r}_{bb}^{(4,0)}$ é proporcional à taxa total de emissão dos estados mais excitados do sistema de quatro níveis, e coincide com a Regra de Ouro de Fermi, para processo de 4ª ordem.

APÊNDICE C – Álgebra vetorial entre as polarizações dos campos incidentes, para o processo de Diferença de Frequência em vapor atômico

A dependência espacial do sinal gerado na diferença de frequência pode ser obtida através da função $F(K_2)$ na Eq. (4.7) do capítulo 4, a qual contém o produto vetorial entre as polarizações dos campos presentes e depende dos estados atômicos intermediários envolvidos, através do momento angular K_2 desses estados. Para avaliar os produtos em (4.7), usamos algumas propriedades gerais dos produtos tensoriais [117].

Uma das propriedades úteis dos produtos tensoriais é a possibilidade de comutatividade entre os vetores. Essa relação estabelece que o produto tensorial de ordem (K_2) entre dois vetores pode ser comutativo, ou anticomutativo, a depender de um fator de fase:

$$(\hat{\epsilon}_1 \times \hat{\epsilon}_2)^{(K_2)} = (-1)^{K_2} (\hat{\epsilon}_2 \times \hat{\epsilon}_1)^{(K_2)} \quad . \quad (\text{C.1})$$

Outras propriedades importantes dos produtos tensoriais de ordem (K): $V_Q^{(K)} = [T_q^{(1)} U_{q'}^{(1)}]_Q^{(K)}$, entre dois operadores vetoriais $\mathbf{T}^{(1)}$ e $\mathbf{U}^{(1)}$, são as seguintes:

$$\begin{aligned} V_0^{(0)} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{T}^{(1)} \circ \mathbf{U}^{(1)} \quad , \\ V_Q^{(1)} &= \sqrt{3} \sum_{qq'} (-1)^Q \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ q & q' & -Q \end{pmatrix} T_q^{(1)} U_{q'}^{(1)} \quad , \\ V_Q^{(2)} &= \sqrt{5} \sum_{qq'} (-1)^Q \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ q & q' & -Q \end{pmatrix} T_q^{(1)} U_{q'}^{(1)} \quad . \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Desde que na expressão (4.6) temos: $K_2 = 0$ ou $K_2 = 2$, para estados intermediários S e D, respectivamente, segue que os produtos tensoriais entre os vetores dos campos em (4.7) são comutativos. Com essa propriedade, podemos agrupar em três grupos os 24

termos dessa expressão, onde somente três diferentes produtos tensoriais precisam ser calculados. Esses produtos tensoriais são os seguintes:

$$\begin{aligned}
\left(\left(\left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_{UV} \right)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_S \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)_0^{(0)} &= \frac{(-1)^{K_2}}{\sqrt{(2K_2+1)}} \sum_Q \left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_{UV} \right)_Q^{(K_2)} \cdot \left(\hat{\epsilon}_S \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)_Q^{(K_2)} \\
\left(\left(\left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_S \right)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_{UV} \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)_0^{(0)} &= \frac{(-1)^{K_2}}{\sqrt{(2K_2+1)}} \sum_Q \left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_S \right)_Q^{(K_2)} \cdot \left(\hat{\epsilon}_{UV} \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)_Q^{(K_2)} \\
\left(\left(\left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)^{(K_2)} \times \hat{\epsilon}_S \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_{UV} \right)_0^{(0)} &= \frac{(-1)^{K_2}}{\sqrt{(2K_2+1)}} \sum_Q \left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)_Q^{(K_2)} \cdot \left(\hat{\epsilon}_S \times \hat{\epsilon}_{UV} \right)_Q^{(K_2)}
\end{aligned} \tag{C.3}$$

onde o índice que aparece nos somatórios varia no intervalo: $Q = K_2, K_2 - 1, \dots, -K_2$.

Quando o estado excitado intermediário $|n\rangle$ na Eq. (4.6) é um estado $|n^S\rangle$ ($K_2=0$) do átomo alcalino, somente existe uma componente ($Q=0$) nos somatórios em (C.3) e podemos facilmente obter, utilizando as relações de (C.2), que:

$$\begin{aligned}
\left(\left(\left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_{UV} \right)^{(0)} \times \hat{\epsilon}_S \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)_0^{(0)} &= \left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_{UV} \right)_0^{(0)} \cdot \left(\hat{\epsilon}_S \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)_0^{(0)} = \frac{1}{3} \cdot \left[\left(\hat{\epsilon}_0^* \circ \hat{\epsilon}_{UV} \right) \cdot \left(\hat{\epsilon}_S \circ \hat{\epsilon}_{IR} \right) \right] \\
\left(\left(\left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_S \right)^{(0)} \times \hat{\epsilon}_{UV} \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)_0^{(0)} &= \left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_S \right)_0^{(0)} \cdot \left(\hat{\epsilon}_{UV} \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)_0^{(0)} = \frac{1}{3} \cdot \left[\left(\hat{\epsilon}_0^* \circ \hat{\epsilon}_S \right) \cdot \left(\hat{\epsilon}_{UV} \circ \hat{\epsilon}_{IR} \right) \right] \\
\left(\left(\left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)^{(0)} \times \hat{\epsilon}_S \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_{UV} \right)_0^{(0)} &= \left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)_0^{(0)} \cdot \left(\hat{\epsilon}_S \times \hat{\epsilon}_{UV} \right)_0^{(0)} = \frac{1}{3} \cdot \left[\left(\hat{\epsilon}_0^* \circ \hat{\epsilon}_{IR} \right) \cdot \left(\hat{\epsilon}_S \circ \hat{\epsilon}_{UV} \right) \right]
\end{aligned} \tag{C.4}$$

Quando o estado excitado intermediário $|n\rangle$ em (4.6) é por sua vez um estado $|n^D\rangle$, com $K_2 = 2$, existirão cinco componentes ($Q=2, 1, 0, -1, -2$) nos somatórios em (C.3),

e agora podemos escrever, após algumas operações algébricas usando as identidades vetoriais (C.2) com os símbolos 3- j de Wigner, que:

$$\begin{aligned}
\left(\left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_{UV} \right)^{(2)} \times \hat{\epsilon}_S \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_{IR} \Big|_0^{(0)} &= \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_Q \left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_{UV} \right)_Q^{(2)} \cdot \left(\hat{\epsilon}_S \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)_Q^{(2)} = \frac{1}{6\sqrt{5}} \cdot \left[-2 \cdot \left(\hat{\epsilon}_0^* \circ \hat{\epsilon}_{UV} \right) \cdot \left(\hat{\epsilon}_S \circ \hat{\epsilon}_{IR} \right) + \right. \\
&\quad \left. + 3 \cdot \left(\hat{\epsilon}_0^* \circ \hat{\epsilon}_S \right) \cdot \left(\hat{\epsilon}_{UV} \circ \hat{\epsilon}_{IR} \right) + 3 \cdot \left(\hat{\epsilon}_0^* \circ \hat{\epsilon}_{IR} \right) \cdot \left(\hat{\epsilon}_{UV} \circ \hat{\epsilon}_S \right) \right] \\
\left(\left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_S \right)^{(2)} \times \hat{\epsilon}_{UV} \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_{IR} \Big|_0^{(0)} &= \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_Q \left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_S \right)_Q^{(2)} \cdot \left(\hat{\epsilon}_{UV} \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)_Q^{(2)} = \frac{1}{6\sqrt{5}} \cdot \left[3 \cdot \left(\hat{\epsilon}_0^* \circ \hat{\epsilon}_{UV} \right) \cdot \left(\hat{\epsilon}_S \circ \hat{\epsilon}_{IR} \right) + \right. \\
&\quad \left. + 3 \cdot \left(\hat{\epsilon}_0^* \circ \hat{\epsilon}_{IR} \right) \cdot \left(\hat{\epsilon}_S \circ \hat{\epsilon}_{UV} \right) - 2 \cdot \left(\hat{\epsilon}_0^* \circ \hat{\epsilon}_S \right) \cdot \left(\hat{\epsilon}_{UV} \circ \hat{\epsilon}_{IR} \right) \right] \\
\left(\left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)^{(2)} \times \hat{\epsilon}_S \right)^{(1)} \times \hat{\epsilon}_{UV} \Big|_0^{(0)} &= \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_Q \left(\hat{\epsilon}_0^* \times \hat{\epsilon}_{IR} \right)_Q^{(2)} \cdot \left(\hat{\epsilon}_S \times \hat{\epsilon}_{UV} \right)_Q^{(2)} = \frac{1}{6\sqrt{5}} \cdot \left[-2 \cdot \left(\hat{\epsilon}_0^* \circ \hat{\epsilon}_{IR} \right) \cdot \left(\hat{\epsilon}_S \circ \hat{\epsilon}_{UV} \right) + \right. \\
&\quad \left. + 3 \cdot \left(\hat{\epsilon}_0^* \circ \hat{\epsilon}_S \right) \cdot \left(\hat{\epsilon}_{IR} \circ \hat{\epsilon}_{UV} \right) + 3 \cdot \left(\hat{\epsilon}_0^* \circ \hat{\epsilon}_{UV} \right) \cdot \left(\hat{\epsilon}_{IR} \circ \hat{\epsilon}_S \right) \right]
\end{aligned} \tag{C.5}$$

Após muitas manipulações algébricas, chegamos ao resultado expresso na Eq. (4.8), o qual indica que as permutações dos índices do tensor suscetibilidade não linear resultam simplesmente em trocar aos pares os produtos escalares entre os vetores de polarização dos campos presentes no sistema atômico. Isso leva a possibilidade de formação de diferentes padrões espaciais para o sinal não linear gerado, conforme foi discutido nas últimas seções do capítulo 4.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. Kaiser, C. G. B. Garret, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 229 (1961).
- [2] M. Sheik - Bahae and M. P. Hasselbech, *Handbook of Optics*, Vol. IV, 2nd edition, cap. 17, McGraw-Hill, New York (2001).
- [3] I. S. Averbukh, B. M. Chernobrod, O. A. Sedletsy, Y. Prior, *Opt. Comm.* **174**, 33 (2000).
- [4] W. Denk, J. H. Strickler, W. W. Webb, *Science* **248**, 73 (1990).
- [5] B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I.-Y. Sandy Lee, D. McCord-Maughon, J. Qui, H. Röckel, M. Rumi, X.-L. Wu, S. R. Marder and J. W. Perry, *Nature* **398**, 51 (1999).
- [6] D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis, *Science* **245**, 843 (1989).
- [7] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York (1980).
- [8] P. N. Butcher and D. Cotter, *The elements of nonlinear optics*, Cambridge, Cambridge University Press (1991).
- [9] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, New York (1992).
- [10] P. Fischer, D. S. Wiersma, R. Righini, B. Champagne and A. D. Buckingham, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4253 (2000).
- [11] P. Fischer, A. D. Buckingham and A. C. Albrecht, *Phys. Rev. A* **64**, 053816 (2001).
- [12] G. Giusfredi, D. Mazzotti, P. Cancio and P. De Natale, *Phys. Ver. Lett.* **87**, 113901 (2001).

- [13] J. E. Bjorkholm and P. F. Liao, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 128 (1974).
- [14] D. J. Jackson and J. J. Wynne, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 543 (1982).
- [15] M. G. Payne and W. R. Garret, *Phys. Rev. A* **28**, 3409 (1983).
- [16] R. W. Boyd, M. S. Malcuit, D. J. Gauthier and K. Rzazewski, *Phys. Rev. A* **35**, 1648 (1987).
- [17] M. A. Moore, W. R. Garret and M. G. Payne, *Opt. Comm.* **68**, 310 (1988).
- [18] P. B. Chapple, K. G. H. Baldwin and H. A. Bachor, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 180 (1989).
- [19] H. R. Xia, C. Y. Ye and S. Y. Zhu, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1032 (1996).
- [20] Lu Deng, W. R. Garret, M. G. Payne and D. Z. Lee, *Phys. Rev. A* **54**, 4218 (1996).
- [21] D. J. Gauthier, *J. Chem. Phys.* **99**, 1618 (1993).
- [22] R. N. Zare, *Science* **279**, 1875 (1998).
- [23] S. E. Harris, J. E. Field and A. Imamoglu, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1107 (1990).
- [24] K. J. Boller, A. Imamoglu and S. E. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2593 (1991).
- [25] S. E. Harris, *Phys. Today* **50**, 36 (1997).
- [26] S. E. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1033 (1989).
- [27] M. O. Scully, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1855 (1991).
- [28] K. Hakuta, L. Marmet and B. P. Stoicheff, *Phys. Rev. A* **45**, 5152 (1992).

- [29] L. V. Hau, S. E. Harris, Z. Dutton and C. H. Behroozi, *Nature* **397**, 594 (1999).
- [30] M. M. Kash, V. A. Sautenkov, A. S. Zibrov, L. Hollberg, G. R. Welch, M. D. Lukin, Y. Rostovtsev, E. S. Fry, M. O. Scully, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5229 (1999).
- [31] Z. Dutton, M. Budde, C. Slowe, L. V. Hau, *Science*, **293**, 663 (2001).
- [32] C. Liu, Z. Dutton, C. H. Behroozi and L. V. Hau, *Nature* **409**, 490 (2001).
- [33] A. V. Turukhin, V. S. Sudarshanam, M. S. Shahriar, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 023602 (2002).
- [34] L. V. Hau, *Scientific American*, **285**, 66 (2001).
- [35] W. C. Magno, *Interferência na Mistura de Quatro Ondas envolvendo estados de Rydberg*. Tese de Mestrado (1998).
- [36] S. S. Vianna, P. Nussenzveig, W. C. Magno and J. W. R. Tabosa, *Phys. Rev. A* **58**, 3000 (1998).
- [37] D. Meshulach e Y. Silberberg, *Nature* **396**, 239 (1998).
- [38] O. K. Andersen, D. Lenstra and S. Stolte, *Phys. Rev. A* **60**, 1672 (1999).
- [39] C. Dorman, I. Kucukkara and J. P. Marangos, *Phys. Rev. A* **61**, 013802 (2000).
- [40] W. C. Magno, R. B. Prandini, P. Nussenzveig, and S. S. Vianna, *Phys. Rev. A* **63**, 063406 (2001).
- [41] C. E. Moore, *Atomic Energy levels*, vol. 1 – 3, Washington D.C., NBS, 180-181 (1958).
- [42] G. C. Bjorklund, *IEEE Journal of Quantum Electronics* Vol. QE-11, 287 (1975).

- [43] P. Sorokin, *Sci. Amer.* **220**, 30 (1969).
- [44] B. Zhang, L. E. Berg and T. Hansson, *Chemical Phys. Lett.* **325**, 577 (2000).
- [45] S. L. Deng, L. J. Qin, H. Y. Jin, X. X. Huang and Z. G. Wang, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **27**, 3581 (1994).
- [46] D. Grischkowsky, M. M. T. Loy and P. F. Liao, *Phys. Rev. A* **12**, 2514 (1975).
- [47] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer series in chemical physics, Springer - Verlag, V. 5, Berlin (1979).
- [48] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley (1994).
- [49] M. A. Yuratich and D. C. Hanna, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **9**, 729 (1976).
- [50] D. S. Bethune, *Phys. Rev. A* **23**, 3139 (1981).
- [51] R. B. Stewart and G. J. Diebold, *Phys. Rev. A* **34**, 2547 (1986).
- [52] P. R. Berman, *Atom Interferometry*, Academic Press, New York (1997).
- [53] D. Zei, R. N. Compton, J. A. D. Stockdale and M. S. Pindzola, *Phys. Rev. A* **40**, 5044 (1989).
- [54] M. L. Zimmerman, M. G. Littman, M. M. Kash and D. Kleppner, *Phys. Rev. A* **20**, 2251 (1979).
- [55] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York (1965).

- [56] S. Y. Zhu and M. O. Scully, Phys. Rev. Lett. **76**, 388 (1996).
- [57] P. R. Berman, Phys. Rev. A **58**, 4886 (1998).
- [58] F. L. Li and S. Y. Zhu, Phys. Rev. A **59**, 2330 (1999).
- [59] H. Lee, P. Polynkin, M. O. Scully and S. Y. Zhu, Phys. Rev. A **55**, 4454 (1997).
- [60] G. S. Agarwal, Phys. Rev. A **55**, 2457 (1997).
- [61] M. G. Payne, Lu Deng and W. R. Garret, Phys. Rev. A **58**, 1361 (1998).
- [62] R. P. Meyer, A. I. Beger and M. D. Havey, Phys. Rev. A **55**, 230 (1997).
- [63] A. I. Beger, M. D. Havey and R. P. Meyer, Phys. Rev. A **55**, 3780 (1997).
- [64] J. Czub, W. Miklaszewski and J. Fiutak, Phys. Rev. A **61**, 033409 (2000).
- [65] S. Haroche, J. A. Paisner and A. L. Schawlow, Phys. Rev. Lett. **30**, 948 (1973).
- [66] M. Brune, F. S. Kaler, A. Maali, J. Dreyer, E. Hagley, J. M. Raimond, S. Haroche, Phys. Rev. Lett. **76**, 1800 (1996).
- [67] W. Yei, A. Sieradzan, E. Cerasuolo and M. D. Havey, Phys. Rev. A **57**, 3419 (1998).
- [68] M. Bassini, F. Biraben, B. Cagnac and G. Grynberg, Opt. Commun. **21**, 263 (1977).
- [69] M. M. T. Loy, Phys. Rev. Lett. **39**, 187 (1977).
- [70] P. F. Liao, J. E. Bjorkholm and J. P. Gordon, Phys. Rev. Lett. **39**, 15 (1977).
- [71] M. F. Marshman, P. M. Farrel, W. R. MacGillivray and M. C. Standage, J. Opt. Soc. Am. B **3**, 607 (1986).

- [72] H. W. H. Lee and J. E. Wessel, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1416 (1987).
- [73] T. F. Gallagher, *Rydberg Atoms*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [74] M. D. Havey, *Physics Letters A* **240**, 219 (1998).
- [75] M. G. Payne, J. Y. Zhang and W. R. Garrett, *Phys. Rev. A* **48**, 2334 (1993).
- [76] C. Cohen-Tannoudji and J. Dalibard, *Europhysics Letters*, **1**, No. 9, 441 (1986).
- [77] W. K. Lai, V. Buzek and P. L. Knight, *Phys. Rev. A* **44**, 6043 (1991).
- [78] R. D'Souza and R. R. Puri, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 1108 (1994).
- [79] Yong-qing Li, and M. Xiao, *Optics Letters* **20**, 1489 (1995).
- [80] Y. Zhu, *Phys. Rev. A* **53**, 2742 (1996).
- [81] Y. Zhu, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2596 (1997).
- [82] I. Pop and L. Moorman, *Phys. Rev. A* **60**, 678 (1999).
- [83] A. F. Linskens, I. Holleman, N. Dam and J. Reuss, *Phys. Rev. A* **54**, 4854 (1996).
- [84] L. Allen and J. H. Eberly, *Optical Resonance and Two-level atoms*, Dover, New York (1987).
- [85] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, Clarendon Press, Oxford, London (1983).
- [86] S. Magnier, M. Persico and N. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2159 (1999).
- [87] M. O. Scully and M. S. Zubairy, *Quantum Optics*, Cambridge University Press, Cambridge (1997).

- [88] C. Cohen – Tannoudji, J. Dupont – Roc and G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions*, John Wiley & Sons Inc., New York (1992).
- [89] C. Wei, D. Suter, A. S. M. Windsor and N. B. Manson, *Phys. Rev. A* **58**, 2310 (1998).
- [90] S. R. de Echaniz, Andrew D. Greentree, A. V. Durrant, D. M. Segal, J. P. Marangos, and J. A. Vaccaro, *Phys. Rev. A* **64**, 013812 (2001).
- [91] S. R. de Echaniz, Andrew D. Greentree, A. V. Durrant, D. M. Segal, J. P. Marangos and J. A. Vaccaro, *Phys. Rev. A* **64**, 055801 (2001).
- [92] P. R. Hemmer and M. G. Prentiss. *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 1613 (1988).
- [93] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd edition, John Wiley, New York (1975).
- [94] H. Uchiki, H. Nakatsuka and M. Matsuoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* , **52**, 3010 (1983).
- [95] H. Uchiki, H. Nakatsuka and M. Matsuoka, *Opt. Commun.* **30**, 345 (1979).
- [96] M. Matsuoka, H. Nakatsuka, H. Uchiki and M. Mitsunaga, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 894 (1977).
- [97] A. Flusberg, T. Mossberg and S. R. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 59 (1977).
- [98] J. H. Brownell, X. Lu and S. R. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3657 (1995).
- [99] A. J. Poustie and M. H. Dunn, *Phys. Rev. A* **47**, 1365 (1993).
- [100] K. Miyasaki, T. Sato, H. Kashiwagi, *Phys. Rev. A* **23**, 1358 (1981).
- [101] L. Marmet, K. Hakuta and B. P. Stoicheff, *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, 1038 (1992).
- [102] M. -H. Lu and J. -H. Tsai, *J. Phys. B* **23**, 921 (1990).

- [103] J. Okada, Y. Fukuda and M. Matsuoka, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 1301 (1981).
- [104] T. Mossberg, A. Flusberg and S. R. Hartmann, Opt. Commun. **25**, 121 (1978).
- [105] D. S. Bethune, R. W. Smith and Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett. **37**, 431 (1976).
- [106] S. Dinev, J. Phys. B. **21**, 1681 (1988).
- [107] A. Elçi and D. Depatie, Phys. Rev. Lett. **60**, 688 (1988).
- [108] S. S. Vianna and Cid B. de Araujo, Phys. Rev. A **44**, 733 (1991).
- [109] S. S. Vianna, J. W. R. Tabosa and F. A. M. de Oliveira, Opt. Comm. **116**, 67 (1995).
- [110] D. Kim, C. S. Mullin and Y. R. Shen, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 2530 (1997).
- [111] D. Kim, C. S. Mullin and Y. R. Shen, Applied Physics B **60**, S215 (1995).
- [112] M. Aymar, E. Luc-Koenig and F. C. Farnoux, J. Phys. B: Atom, Molec. Phys. **9**, 1279 (1976).
- [113] S. L. Chin and P. Lambropoulos, *Multiphoton Ionization of Atoms*, Academic Press, New York (1984).
- [114] M. Crance and M. Aymar, J. Phys. B: Atom, Molec. Phys. **13**, 4129 (1980).
- [115] W. Jamroz, P. E. LaRocque and B. P. Stoicheff, Opt. Lett. **7**, 148 (1982)
- [116] A. Yariv, *The Quantum Electronic*, 3rd edition, J. Wiley&Sons, New York (1989).
- [117] M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press, New York (1978).